



Migration de l'iode et du sélénium au travers de roches argileuses

Benjamin Frasca

► To cite this version:

Benjamin Frasca. Migration de l'iode et du sélénium au travers de roches argileuses. Sciences de la Terre. Université Paris Sud - Paris XI, 2011. Français. <NNT : 2011PA112229>. <tel-00653886>

HAL Id: tel-00653886

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00653886>

Submitted on 20 Dec 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Paris-Sud 11

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

Docteur en Sciences de l'Université Paris-Sud 11

par

Benjamin FRASCA

Migration de l'iode et du sélénium au travers de roches argileuses

**Soutenue le 09 novembre 2011
devant un Jury composé de :**

M. Maurice PAGEL	Université Paris-Sud 11	Président du jury
M. Luc VAN LOON	PSI	Rapporteur
M. Christophe BRUGGEMAN	SCK.CEN	Rapporteur
M. Gilles MONTAVON	Subatech	Examineur
M. Charles WITTEBROODT	IRSN	Invité
M. Olivier LEUPIN	NAGRA	Invité
M. Jean-Luc MICHELOT	CNRS/IDES	Directeur de thèse
M. Sébastien SAVOYE	CEA	Co-directeur de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse n'aurait pu voir le jour sans la collaboration et le soutien financier du Commissariat de l'Energie Atomique (CEA), de l'Institut de Radioprotection et Sûreté Nucléaire (IRSN) ainsi que de la Société coopérative nationale pour le stockage des déchets radioactifs (NAGRA).

Je souhaite témoigner ma reconnaissance à Jean-Luc Michelot, qui, en acceptant de diriger ce travail, m'a fait bénéficier de son soutien éclairé et souriant. Je remercie Sébastien Savoye pour avoir co-dirigé ma thèse ainsi que pour sa grande disponibilité, ses conseils avisés et la confiance qu'il m'a accordée pendant ces trois années de doctorat. Je tiens également à adresser mes sincères remerciements à Charles Wittebroodt et à Olivier Leupin pour leur encadrement dynamique très stimulant. Je suis en outre particulièrement redevable à la participation de Michael Descostes et Denise Stammose, sans qui ce sujet n'aurait pu aboutir. Un grand merci pour leurs encouragements.

Je souhaite particulièrement remercier Cécile Ferry, chef du L3MR, pour m'avoir accueillie au sein de son équipe.

J'adresse toute ma gratitude à tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail. Je remercie Luc Van Loon et Christophe Bruggeman d'avoir accepté d'être rapporteurs, ainsi que Maurice Pagel et Gilles Montavon d'avoir accepté d'examiner cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Daniel Grolimund et Camelia Borca du Paul Sherrer Institut pour m'avoir permis de réaliser des analyses spectroscopiques du sélénium : les discussions qui ont découlé de cette collaboration me furent très précieuses.

Je tiens à remercier chaleureusement tous mes collègues du L3MR pour leur soutien tant technique qu'humain. Ces trois années passées à vos côtés ont été très agréables : Catherine Beaucaire, Virginie Blin, Gabrielle Bordelet, Romain Dagnélie, Virginie Dassonville, Jaques De Lamre, Jeanne Enaux, Coralie Gaulard, Delphine Hainos, Philippe Jacquier, Christelle Latrille, Jun Lu, Jacques Ly, Nathalie Macé, Patrick Meir, Patrick Nerfie, Jacques Page et Estela Reinoso Maset. J'exprime notamment mes profonds remerciements à Bernard Grenut et Agnès Fayette, pour leur contribution à mes expériences. Merci à Nathalie Coreau et Patrick Meyer pour leur aide en zone. Merci également à Jean Radwan, grand manitou de la modélisation alliancienne. Je n'oublie pas Guillaume Berthe, pour sa constante bonne humeur. J'ai une pensée toute particulière pour ma chère SAMANTHA, une boîte à gants pas comme les autres.

Pour finir, merci Émilie, de m'avoir soutenu, encouragé et surtout supporté (ainsi que pour tes corrections, tant « aurtheaugrafyc » que syntaxiques).

Résumé

Mots clés: iode, sélénium, argilite, diffusion, exclusion anionique, rétention.

Les roches argileuses sont considérées comme de potentielles roches-hôtes pour le stockage en profondeur des déchets radioactifs de Haute Activité et de Moyenne Activité à Vie Longue (déchets HA-MAVL). L'iode 129 et le sélénium 79, issus des déchets nucléaires, sont considérés comme deux des radio-éléments les plus pénalisants en termes de sûreté. Cependant, l'iode et le sélénium présentent, vis-à-vis des conditions d'oxydo-réduction, des propriétés qui nécessitent une attention particulière quant à leur état d'oxydation.

Une étude comparative sur la migration du sélénium et de l'iode au travers de roches argileuses a donc été réalisée afin de déterminer, dans un premier temps l'effet des conditions redox sur la migration du sélénium et de l'iode, et dans un second temps l'influence de la minéralogie sur le comportement de ces éléments. A cet effet, deux roches argileuses ont été étudiées, à savoir les argilites toarciennes de Tournemire (France) et les Argiles à Opalines (OPA) du Mont Terri (Suisse).

L'étude des iodures dans les roches argileuses indurées a permis de confirmer le rôle de la pyrite oxydée et de la MON dans la rétention des iodures. On soupçonne notamment que la rétention des iodures serait contrôlée cinétiquement.

Lors de l'étude de la migration du sélénium, nous nous sommes intéressé aux formes les plus oxydées de cet élément, à savoir le Se(IV) et le Se(VI). La migration du Se(IV) est fortement liée à des processus d'oxydo-réduction. En effet, lors de la diffusion de cet élément dans le Toarcien supérieur et l'OPA, une fraction importante du Se(IV) est réduite. Cette réduction semble fortement associée à la présence de fer dans la roche. L'étude du Se(VI) nous a permis de mettre en évidence un comportement dépendant de la concentration initiale : la rétention est significative aux plus faibles concentrations et non aux fortes concentrations. Les analyses spectroscopiques montrent une faible réduction du Se(VI) au contact du fer dans la roche. Néanmoins, nous ne pouvons pas exclure que cette réduction soit d'origine microbienne.

Abstract

Keywords: iodine, selenium, argillite, diffusion, retention, anionic exclusion

Deep argillaceous formations are considered as potential host rock for high-level radioactive waste repository. Based on safety assessment calculations, active selenium (^{79}Se) and iodine (^{129}I) from high level radioactive waste might be ones of the major dose contributors due to their longevity and their anionic character. However, because of their high sensitivity to redox condition, a special attention to the oxidation state of these elements is required.

A comparative study on the diffusion properties of selenium and iodine through argillaceous rocks was realized with the aim to determine the effects of both the redox conditions and the mineralogy on the migration of these two elements. For these purposes, we have studied two argillaceous rocks: Toarcian argillite from Tournemire (France) and Opalinus clay (OPA) from the Mont-Terri (Switzerland).

The study of the iodide migration allowed to confirm the control on the iodide retention of both oxidized pyrite and natural organic matter. A kinetic control of the iodide sorption is also suspected.

We focus the selenium study on the more oxidized species, Se(IV) and Se(VI). The Se(IV) migration is strongly dependant from oxydo-reduction processes. Indeed, the Se(IV) diffusion experiments through Tournemire argillite and OPA indicated a significant reduction associated to Fe(II). The Se(VI) study evidenced a behavior dependant from the initial concentration : at the highest concentration, no significant retention was observed while the retention is significant at the lowest concentration. Furthermore, spectroscopic analyses tend to show a low Se(VI) reduction at the Fe contact. However, biotic origin cannot be excluded.

Sommaire

Remerciements	3
Résumé	4
Abstract	5
Sommaire	6
Liste des Figures	9
Liste des Tableaux	14
Introduction	16
Chapitre I : Étude bibliographique	19
Introduction	19
I.1 . Présentation des sites étudiés	19
I.1.1. L’argilite de Tournemire	19
I.1.2. Argiles à Opalines du Mont Terri	23
I.2 . Les argiles	26
I.2.1. Structure des minéraux argileux	26
I.2.2. Interaction entre les minéraux argileux et les anions	30
I.3 . Interface solide – solution	30
I.3.1. La rétention	31
I.4 . La diffusion	35
I.4.1. Diffusion en milieu poreux	36
I.5 . Transfert de l’iode dans les sols et les roches	38
I.5.1. Généralités	38
I.5.2. Origine de l’iode 129	39
I.5.3. Rétention de l’iode dans les sols et des roches	40
I.5.4. Comportement des iodures vis à vis des roches argileuses	43
I.6 . Transfert du sélénium dans les sols et les roches	46
I.6.1. Généralités	46
I.6.2. Les principales sources du sélénium	48
I.6.3. Rétention du sélénium dans les sols et les roches	48
I.6.4. Comportement du sélénium vis-à-vis des roches argileuses	51
Chapitre II : Matériels et Méthodes	53
II.1 . Système Roche-Eau	53
II.1.1. Échantillons de roches	53
II.1.2. Solutions synthétiques	55
II.2 . Expériences en réacteur fermé de type batch	57
II.2.1. Détermination du coefficient de distribution	58
II.2.2. Protocole expérimental	58

II.3 .	Expériences de through-diffusion	62
II.3.1.	Principe des expériences de through-diffusion	62
II.3.2.	Dispositif et protocole expérimental	63
II.4 .	Spectroscopie des rayons- X.....	73
II.4.1.	Généralité sur la spectroscopie d'absorption X (XAS).....	73
II.4.2.	Généralité sur la spectrométrie de fluorescence X (XRF)	73
II.4.3.	Programme expérimental	73
II.5 .	Méthodes analytiques de la solution	74
II.5.1.	Analyses radiochimiques.....	74
II.5.2.	Analyses physico-chimique.....	75

Chapitre III : Migration des traceurs conservatifs HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ au travers de roches

argileuses 77

III.1 .	Flux d'HTO et de $^{36}\text{Cl}^-$ dans les argilites de Tournemire et l'OPA	77
III.2 .	Modélisation de la diffusion de l'HTO et du $^{36}\text{Cl}^-$ dans les argilites de Tournemire et l'OPA80	
III.2.1.	Diffusion de l'HTO et du $^{36}\text{Cl}^-$ dans les argilites de Tournemire	80
III.2.2.	Diffusion de l'HTO et du $^{36}\text{Cl}^-$ dans l'OPA	84

Chapitre IV : Migration de l'iode au travers de roches argileuses..... 89

IV.1 .	Étude de la rétention des ions iodures : batch.....	89
IV.1.1.	Cinétique de sorption des ions iodures	89
IV.1.2.	Isothermes de sorption.....	90
IV.2 .	Étude de la migration des ions iodures : Expériences de diffusion	92
IV.2.1.	Résultats de through-diffusion.....	92
IV.2.2.	Résultats d'out-diffusion	96
IV.2.3.	Paramètres physico-chimiques	97
IV.3 .	Discussion	99
IV.3.1.	Influence de la minéralogie sur la rétention des iodures	99
IV.3.2.	Comparaison de la through-diffusion et de l'out-diffusion	101

Chapitre V : Migration du Sélénium au travers de roches argileuse 106

V.1 .	Étude de la rétention du sélénium: batch	106
V.1.1.	Sorption des ions sélénates.....	106
V.1.2.	Cinétique de sorption des ions sélénites.....	106
V.1.3.	Isothermes de sorption des ions sélénites.....	108
V.1.4.	Désorption : hystérésis sorption/désorption	112
V.2 .	Étude de la migration du sélénium: Expériences de diffusion.....	113
V.2.1.	Diffusion du sélénium au travers de l'OPA	113
V.2.2.	Diffusion du sélénium au travers du Toarcien supérieur	123
V.3 .	Diffusion du sélénium: Etude spectroscopique.....	128
V.3.1.	Répartition du Se dans la roche.....	128
V.3.2.	Cartographie de la distribution redox de Se	136

V.4 .	Discussion	146
V.4.1.	Rétention du sélénium en batch	146
V.4.2.	Diffusion du Se(VI).....	148
V.4.3.	Diffusion du Se(IV).....	151
Conclusion générale		165
Table des Références		169
Annexes	178	
Annexe 1 :	Étude des incertitudes	178
Annexe 2 :	Précisions sur les expériences en Batch.....	186
Annexe 3 :	Précisions sur les expériences de diffusion	191
Annexe 4 :	Calcul des eaux porales synthétiques	205

Liste des Figures

Figure 1 : Flux molaires à la surface du Callovo-Oxfordien du ^{36}Cl , de l' ^{125}I et du ^{75}Se estimés par l'ANDRA (présenté par Altman, 2008).....	17
Figure 2 : Coupe géologique schématisée du massif de Tournemire.....	20
Figure 3 : Colonne stratigraphique simplifiée de la région de Tournemire (Cabrera et al., 2001).....	21
Figure 4: a) Coupe géologique simplifiée du Mont Terri (Freivogel et Huggenberger, 2003 modifié) et b) Coupe géologique du laboratoire du Mont Terri mettant en évidence les 3 faciès de l'argile à Opalines (Corkum et Martin, 2007).....	24
Figure 5 : Représentation des tétraèdres de silicium	27
Figure 6 : Représentation des octaèdres d'aluminium ou de magnésium	27
Figure 7 : Structure de la kaolinite (d'après Roussel, 2001).....	28
Figure 8 : Structure comparée de la smectite et de l'illite (d'après Roussel, 2001)	29
Figure 9 : Structure de la chlorite (d'après Roussel, 2001)	30
Figure 10 : Structure de l'interface électrostatique pour le modèle à capacité constante (CCM), le modèle de la double couche diffuse (DLM) Gouy-Chapman, le modèle de la double couche électrique (Gouy-Chapman-Stern) et le modèle de la triple couche (TLM)	34
Figure 11 : Schéma de la tortuosité (a) et la constrictivité (b).	37
Figure 12 : Diagramme E_h -pH de l'iode à une concentration de $10^{-10}\text{mol.L}^{-1}$ en milieu aqueux à une température de 25°C (d'après Takeno, 2005).....	39
Figure 13 : Sorption de l'iode sur différents composés en fonction du pH : sol (\circ), compost (\bullet), oxydes de fer (Δ) et oxydes d'aluminium (\blacktriangle) (Whitehead, 1974).....	41
Figure 14 : Diagramme E_h -pH du sélénium à une concentration de 10^{-6}mol.L^{-1} en milieu aqueux à une température de 25°C (d'après Johnson, 2004).....	47
Figure 15 : Isotherme de sorption du sélénium sur : (a) Na-smectite et (b) Na-illite à différentes forces ioniques, pour une concentration initiale en sélénium de $4 \times 10^{-10}\text{M}$ (Missana et al., 2009).....	49
Figure 16 : Localisation du forage PH4 dans la formation argileuse de Tournemire	53
Figure 17 : Localisation des niches SR et DR dans la station expérimentale du Mont-terri ..	54
Figure 18 : Photo de la carotte 3715 (forage PH4) lors de sa découpe à la scie à fil en boîte à gants anoxique.....	55
Figure 19 : Représentation schématisée des expériences en batch.	60
Figure 20 : Représentation schématisée d'une cellule de through-diffusion	63
Figure 21 : Photo des éléments d'une cellule de through-diffusion	64
Figure 22 : Vue 3D des éléments d'une cellule de through-diffusion.....	67
Figure 23 : Chromatogramme de standard de calibration du sélénium, le Se(IV) et le Se(VI) , mesuré par chromatographie ionique en mode conductivité.	76
Figure 24 : Flux normés par l'activité amont de l'HTO (à gauche) et du ^{36}Cl (à droite) dans : (a) Tournemire 16m et (b) Tournemire 37m	77
Figure 25 : Flux normés de l'HTO (à gauche) du ^{36}Cl dans (à droite) dans l'OPA-BDR2 ...	78
Figure 26 : Régime permanent et régime transitoire d'une courbe de flux.....	78
Figure 27 : Flux normés par l'activité amont et l'épaisseur de l'HTO (à gauche) et du ^{36}Cl (à droite) dans : (a) Tournemire 16m, (b) Tournemire 37m et OPA-BDR2	79
Figure 28 : Courbes des flux normés et cumuls aval des l'échantillon PH4-16-1 et PH4-37-6 pour les traceurs HTO (à droite) et ^{36}Cl (à gauche).....	80
Figure 29 : Évolution du rapport $D_e(^{36}\text{Cl})/D_e(\text{HTO})$ (à gauche) et de la porosité accessible au ^{36}Cl (à droite) en fonction de la force ionique	83

Figure 30 : Relation entre la porosité accessible au ^{36}Cl et le rapport $D_e(^{36}\text{Cl})/D_e(\text{HTO})$ en fonction de la Force ionique	84
Figure 31 : Photographie d'une coupe transversale de l'échantillon BDR0-2	85
Figure 32 : Courbes de flux normé et cumul aval dans l'échantillon BDR2-3 pour les traceurs HTO (à droite) et ^{36}Cl (à gauche)	86
Figure 33 : Cinétique de sorption des ions iodures sur les argilites du Toarcien supérieur, les Schistes cartons et l'OPA.	89
Figure 34 : Cinétique de sorption des ions iodures sur les argilites du Toarcien supérieur, les Schistes Cartons et l'OPA.	90
Figure 35 : Isothermes de sorption d'I en conditions anoxiques sur le Toarcien supérieur, les Schistes Cartons et l'OPA après 80 jours de contact	90
Figure 36 : Isothermes de rétention des iodures sur les argilites du Toarcien supérieur avec une force ionique normale (a) et une force ionique proche de celle de l'OPA, (b), (c) sur les Schistes Cartons et (d) sur l'OPA.	91
Figure 37 : Courbes des flux normés et cumuls aval du traceur ^{125}I pour les échantillons PH4-16-1, PH4-16-2, PH4-16-3, PH4-16-4, PH4-37-1, PH4-37-2, PH4-37-3 et PH4-37-4.	93
Figure 38 : Courbes des flux (à gauche) et cumuls (à droite) du traceur ^{125}I pour l'échantillon PH4-37-1 déterminées lors de la phase d'out-diffusion	96
Figure 39 : Suivi de la composition chimique de l'eau porale des échantillons PH4-16-1 à PH4-16-4	97
Figure 40 : Isothermes de sorption d'I en conditions anoxiques sur le Toarcien supérieur, les Schistes Cartons et l'OPA après 80 jours de contact	99
Figure 41 : Isothermes de sorption d'I en conditions oxiques sur le Toarcien supérieur, les Schistes Cartons et l'OPA après 180 jours de contact	100
Figure 42 : Comparaison des paramètres de diffusion des iodures (D_e et α) obtenus par through-diffusion et out-diffusion dans la série Tournemire 37m	102
Figure 43 : Comparaison des résultats d'out-diffusion avec des modélisations calibrées sur les résultats de through-diffusion obtenus sur l'échantillon PH4-37-1 (BAG , $[\text{I}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$)	102
Figure 44 : Cinétique de sorption des ions sélénates sur les argilites du Toarcien supérieur et l'OPA	106
Figure 45 : Cinétique de sorption des ions sélénites sur les argilites du Toarcien supérieur avec une force ionique normale et une proche de celle de l'OPA, sur les Schistes Cartons et sur l'OPA.	107
Figure 46 : Cinétique de sorption des ions sélénites sur l'OPA en conditions oxiques.	107
Figure 47 : Comparaison entre la spéciation du Se déterminée expérimentalement et la spéciation du Se théorique	108
Figure 48 : Comparaison entre l'isotherme de rétention du Se (IV) dans les argilites du Toarcien supérieur en prenant en compte la présence de Se(VI) et l'isotherme de rétention du Se(IV) sans prendre en compte la présence de Se(VI)	109
Figure 49 : Isothermes de rétention des sélénites dans les argilites du Toarcien supérieur.	110
Figure 50 : Isothermes de rétention des sélénites en conditions anoxiques dans (a) les argilites du Toarcien supérieur, (b) les argilites du Toarcien supérieur avec $\text{FI}=\text{OPA}$, (c) dans l'OPA, (d) dans les Schistes Cartons	111
Figure 51 : Réentions des ions sélénites dans l'OPA en conditions oxiques.	112
Figure 52 : Isothermes de désorption des sélénites dans (a) les argilites du Toarcien supérieur, (b) les argilites du Toarcien supérieur avec $\text{FI}=\text{OPA}$, (c) dans l'OPA, (d) dans les Schistes Cartons	113

Figure 53 : Activité dans le réservoir amont en ^{75}Se normée par l'activité amont au temps initial dans les échantillons BDR2-5 (frittés inox) et BDR2-6 (plaques Peek).	114
Figure 54 : Flux aval et cumul aval du ^{75}Se obtenus sur les échantillons BDR2-5 (en rouge) et BDR2-6 (en bleu).	114
Figure 55 : Activités en $^{75}\text{Se}(\text{total})$, $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ et $^{75}\text{Se}(\text{VI})$ quantifiées dans le réservoir amont de l'échantillon BDR2-6 suite à des analyses chromatographiques.	115
Figure 56 : Données expérimentales et modélisations amont et aval du $^{75}\text{Se}(\text{total})$, $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ et $^{75}\text{Se}(\text{VI})$ dans l'échantillon BDR2-6. Les modélisations considèrent que le $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ et $^{75}\text{Se}(\text{VI})$ diffusent au travers de la roche	116
Figure 57 : Données expérimentales et modélisation amont et aval du $^{75}\text{Se}(\text{total})$, $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ et $^{75}\text{Se}(\text{VI})$ dans l'échantillon BDR2-6. Les modélisations considèrent que le $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ est retenu dans l'échantillon et que le $^{75}\text{Se}(\text{VI})$ diffuse au travers de la roche	116
Figure 58 : Profil de diffusion du $^{75}\text{Se}(\text{total})$ obtenu par micro-abrasion de l'échantillon BDR2-6.	117
Figure 59 : Modélisation de la décroissance de l'activité en ^{75}Se dans le réservoir amont et du profil de diffusion dans la roche du ^{75}Se	117
Figure 60 : Activité dans le réservoir amont en ^{75}Se normée par l'activité amont au temps initial dans les échantillons BDR2-5 (en rouge) et BDR2-6 (en bleu).	118
Figure 61 : Courbes de flux et du cumul aval du $^{75}\text{Se}(\text{VI})$ obtenues dans l'échantillon BDR2-7	119
Figure 62 : Données expérimentales en solution du ^{75}Se obtenues dans les échantillons BDR2-3 : les graphiques de gauche représentent les activités amont normées du Se (total), Se(IV) et Se(VI), ceux de droite les courbes du flux normé et du cumul aval. ...	120
Figure 63 : Données expérimentales en solution du ^{75}Se obtenues dans le réservoir amont de l'échantillon BDR2-2 lors de l'expérience d'out-diffusion.	121
Figure 64 : Résultats expérimentaux et modélisations des activités en ^{75}Se dans les réservoirs amont et profils de diffusion du ^{75}Se dans les échantillons BDR2-2 et BDR2-4.	122
Figure 65 : Courbes du flux normé et cumul aval du $^{75}\text{Se}(\text{VI})$ obtenues dans les échantillons PH4-37-8 et PH4-37-9	123
Figure 66 : Données expérimentales en solution du ^{75}Se obtenues dans les échantillons PH4-37-5(a), PH4-37-6(b) et PH4-37-7(c): les graphiques de gauche représentent les activités amont et ceux de droite les activités cumulées aval	125
Figure 67 : Evolution du potentiel redox dans le réservoir amont de la cellule PH4-37-5. .	126
Figure 68 : Résultats expérimentaux et modélisations des activités en ^{75}Se dans les réservoirs amont et profils de diffusion du ^{75}Se dans les échantillons	127
Figure 69 : Spectres XANES des références en Se(0), Se(IV) et Se(VI) et de l'échantillon OPA Se(IV).	129
Figure 70 : Spectre EXAFS de l'échantillon OPA Se(IV) acquis en fluorescence	129
Figure 71 : Concentrations normées en Se(IV) dans les réservoirs amont	130
Figure 72 : Evolution de la composition en anions et cations majeurs de l'eau porale des réservoirs amont des échantillons BDR0-2 (à droite) et PH4-37-10 (à gauche)	131
Figure 73 : Photographie étendue de l'échantillon BDR0-2	132
Figure 74 : (a) Cartographie $\mu\text{-XRF}$ de la distribution du Se et (b) profil de diffusion linéaire associé	133
Figure 75 : Profils de diffusion du Se acquis sur différentes sections	133
Figure 76 : Photographie étendue de l'échantillon PH4-37-10	134
Figure 77 : (a) Cartographie $\mu\text{-XRF}$ de la distribution du Se et (b) profil de diffusion linéaire associé	135
Figure 78 : Profils de diffusion du Se acquis sur différentes sections	135
Figure 79 : Spectres XANES du Se(-II), Se(-I), Se(0) et Se(IV) (Charlet et al., 2007)	136

Figure 80 : Cartographies μ -XRF dans BDR0-2 de la distribution du Se réduit (a) et du Se réduit et du Se(IV) (b). Distribution relative du Se réduit (c) et du Se(IV) (d).	137
Figure 81 : Spectres XANES acquis dans l'échantillon BDR0-2 des zones 1, 2 et 3.	138
Figure 82 : Cartographies μ -XRF dans BDR0-2 de la distribution du Se réduit (a), Se(IV) (b) et Se(total)(c)). Concentration relative en Se réduit (d) et en Se(IV) (e).	139
Figure 83 : Profils de diffusion normée du Se(réduit,) Se(IV) et Se(total) déterminés à partir des cartographies XRF présentées en figure 81.	140
Figure 84 : Spectres XANES du front de diffusion du Se dans l'OPA.	140
Figure 85 : Cartographie μ XRF de la distribution du Sélénium et des éléments majeurs de la roche dans l'échantillon BDR0-1, tracé au $[\text{Se(VI)}]=2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	141
Figure 86 : Spectres XANES du Se dans l'échantillon BDR0-1 suite à une traçage au Se(VI). A gauche, en vert, analyses réalisées à 0,1 mm du réservoir amont. A droite, en rouge, analyses réalisées à 5,7mm du réservoir amont	141
Figure 87 : Cartographies μ -XRF de la distribution du Se réduit (a), Se(IV) (b) et Se(total) (c). Concentration relative en Se(IV) (d) et en Se réduit (e).	142
Figure 88 : Profils de diffusion normés du Se(réduit), Se(IV) et Se(total) dans le Toarcien supérieur, déterminés d'après les cartographies XRF présentées en Figure 87	143
Figure 89 : Cartographies μ -XRF de la distribution du Se réduit (a), Se(IV) (b) et Se(total). Concentration relative en Se réduit (d) et en Se(IV) (e).	144
Figure 90 : Spectres XANES des zones 1, 2 et 3.	145
Figure 91 : Isothermes de rétention des sélénites dans les argilites du Toarcien supérieur, les argilites du Toarcien supérieur avec FI=OPA, dans l'OPA et dans les Schistes Cartons	146
Figure 92 : Comparaison des isothermes de sorption aux isothermes de désorption dans les argilites du Toarcien supérieur, les argilites du Toarcien supérieur avec FI=OPA,) dans l'OPA et dans les Schistes Cartons	147
Figure 93 : Relation entre le profil de diffusion du sélénium et la répartition en élément majeur de l'échantillon BDR0-1. Les zones encadrées en rouge et en bleus ont été étudié plus finement afin de déterminer la relation entre la distribution du Se et celle des autres éléments majeurs.	149
Figure 94 : Relation entre la quantité de sélénium et les éléments majeurs dans un échantillon d'OPA. Les résultats obtenus sur la surface encadrée en rouge dans la Figure 93 (grande concentration de Se) sont représentés en rouge, ceux obtenus sur la surface encadrée en bleue (faible concentration en Se et Fe mais forte concentration en Si, Ca et S) sont représentés en bleu, tandis que les résultats obtenus sur l'intégralité de l'échantillon sont représentés en noir.	150
Figure 95 : Cartographies relative du Se(0) et du Se(IV) comparées aux cartographies élémentaires étendues de l'OPA (BDR0-2).	151
Figure 96 : Relation entre la quantité de sélénium et les éléments majeurs dans un échantillon d'OPA. Les résultats obtenus sur le Se(réduit) sont représentés en rouge, ceux du Se(IV) en bleu et ceux du Se(total) en noir.	152
Figure 97 : Cartographies élémentaires fines de l'échantillon BDR0-2 comparées aux cartographies relatives du Se(0) et du Se(IV)	153
Figure 98 : Relation entre la quantité de sélénium et les éléments majeurs dans un échantillon d'OPA. Le résultats obtenus sur le Se(réduit) sont représentés en rouge, ceux du Se(IV) en bleu et ceux du Se(total) en noir.	154
Figure 99 : Relation entre le profil de diffusion du sélénium et la cartographie élémentaire de l'échantillon PH4-37-10. La surface encadrée en rouge a été étudié plus spécifiquement afin de déterminer la relation entre la distribution du sélénium et celle des éléments majeurs.	156

<i>Figure 100 : Relation entre la quantité de sélénium et les éléments majeurs dans un échantillon du Toarcien supérieur.</i>	<i>156</i>
<i>Figure 101 : Cartographies élémentaires fines dans l'échantillon PH4-37-10 d'une inclusion de fer et de soufre (pyrite ?) dans une zone proche du réservoir aval, supposée préservée du front de diffusion du sélénium.</i>	<i>157</i>
<i>Figure 102 : Cartographies élémentaires fines de l'échantillon PH4-37-10 comparées aux cartographies relatives du Se(0) et du Se(IV)</i>	<i>157</i>
<i>Figure 103 : Relation entre la quantité de sélénium total et les éléments majeurs dans un échantillon du Toarcien supérieur</i>	<i>158</i>
<i>Figure 104 : Profil de diffusion du sélénium en inactif ainsi que profil de diffusion du Se(IV) obtenu en actif dans l'échantillon BDR0-2 (a), cartes redox des concentrations relatives en Se(IV) (b) et en Se réduit (c).....</i>	<i>159</i>
<i>Figure 105 : Profil de diffusion du sélénium en inactif ainsi que profil de diffusion du Se(IV) obtenu en actif dans l'échantillon PH4-37-10 (a), cartes redox des concentrations relatives en Se(réduit) (b) et en Se(IV) (c)</i>	<i>160</i>
<i>Figure 106 : (a) Carte redox du Se (réduit) dans l'échantillon BDR0-2 comparée à une représentation schématique de deux hypothèses expliquant le comportement du sélénium : (b) réduction contrôlée par la concentration en solution du sélénium et (c) perturbation oxydante provenant des réservoirs amont et aval.</i>	<i>161</i>

Liste des Tableaux

Tableau 1: Minéralogie de l'argilite de Tournemire au niveau du forage PH4 (ERM 2009).	22
Tableau 2: Paramètres physiques de l'argilite du Toarcien supérieur de Tournemire (Cabrera et al., 2001 ; Savoye et al., 2003, Altinier, 2006 ; Matray et al., 2005, Motellier et al., 2007).....	23
Tableau 3: Minéralogie de l'argile à Opalines du Mont Terri. (Pearson et al., 2003).....	25
Tableau 4: Paramètres physiques de l'argile à Opalines du Mont Terri. (Pearson et al., 2003 ; Van Loon et al. 2003a, Van Loon et al. 2004).....	25
Tableau 5: Propriétés minéralogiques et texturales de l'OPA dans la niche d'excavation BDR (Pearson et Waber., 2005)	26
Tableau 6 : Valeurs de coefficient de diffusion à dilution infinie à 25°C (d'après Li et Gregory, 1976 et Mills et Lobo, 1989).....	36
Tableau 7 : Compilation de valeurs de coefficient de distribution, K_d , mesurées sur différents minéraux pour les iodures.	40
Tableau 8 : Valeurs de rapport de distribution R_d mesurées pour l' ^{125}I sur divers échantillons de roche argileuse à l'aide d'expériences de type Batch.....	43
Tableau 9 : Valeurs des paramètres de diffusion (ε_a et D_e) du tritium (traceur de l'eau), des traceurs anioniques de référence (Br^- , Cl^-) et des iodures au travers de roches argileuses indurées.	45
Tableau 10 : Répartition isotopique du sélénium à l'état naturel	47
Tableau 11 : Origine des échantillons de roches argileuses utilisés lors des différentes expériences. Les profondeurs représentent la distance séparant les échantillons de la tête des forages.....	54
Tableau 12 : Composition des solutions synthétiques utilisées lors des expériences en anoxie	56
Tableau 13 : Composition des solutions synthétiques utilisées lors des expériences à l'air... 56	56
Tableau 14 : Composition des solutions synthétiques forte force ionique.....	57
Tableau 15 : programme expérimental pour les expériences de batch sur l'iode	61
Tableau 16 : Programme expérimental pour les expériences de batch sur le sélénium.....	62
Tableau 17 : Programme expérimental des expériences de diffusion de l'iode	70
Tableau 18 : Programme expérimental des expériences de diffusion du sélénium. μ -abr. signifie acquisition des profils de traceur par la technique de micro-abrasion. Out signifie out-diffusion et XAS signifie analyse du solide par spectroscopie des rayons X..	71
Tableau 19 : Programme expérimental des expériences de diffusion en vue d'évaluer les effets de la force ionique	72
Tableau 20 : Valeurs des coefficients de diffusion effectifs et des porosités accessibles de l'HTO et du $^{36}\text{Cl}^-$ estimées à l'aide des expériences de through-diffusion sur l'argilite de Tournemire.	81
Tableau 21 : Valeurs des coefficients de diffusion effectifs et des porosités accessibles de l'HTO et du $^{36}\text{Cl}^-$ estimées à l'aide des expériences de through-diffusion sur l'argilite de Tournemire à différentes forces ioniques.	82
Tableau 22 : Valeurs des coefficients de diffusion effectif et de porosité accessible pour l'HTO lors des expériences de through-diffusion dans l'OPA	84
Tableau 23 : Valeurs des coefficients de diffusion effectifs et porosités accessibles de l'HTO et du $^{36}\text{Cl}^-$ lors des expériences de through-diffusion dans l'OPA.....	86
Tableau 24 : Paramètres de Langmuir 1 site lors de la rétention des I sur les roches argileuses en conditions oxiques	92

Tableau 25 : Paramètres de diffusion de l'HTO, du $^{36}\text{Cl}^-$ et de de l' ^{125}I lors des expériences de through-diffusion dans le Toarcien Supérieur et l'OPA	94
Tableau 26 : Valeurs de coefficient de diffusion effectif et de porosité accessible de l' ^{125}I estimées à partir des expériences d'out-diffusion	97
Tableau 27 : Répartition de l'état d'oxydation de l'iode dans les témoins et les échantillons	98
Tableau 28 : Comparaison des valeurs de R_d d'out-diffusion à celles de batch, en conditions anoxiques avec $[\text{I}] = 10^{-6} \text{ mol.L}$	103
Tableau 29 : Valeurs des paramètres de Langmuir 1 site et 2 sites estimées à partir des isothermes de rétention du Se(IV) sur les roches argileuses étudiées	110
Tableau 30 : Coefficients de diffusion effectifs et rapport de distribution du ^{75}Se lors de la comparaison de l'influence des frittés inox Vs plaques trouées en Peek	118
Tableau 31 : Coefficients de diffusion effectifs et porosités accessibles du $^{75}\text{Se(VI)}$	119
Tableau 32 : Coefficients de diffusion effectifs, porosités accessibles et rapport de distribution du Se(VI) des échantillons BDR2-2, BDR2-3 et BDR2-4	121
Tableau 33 : Coefficients de diffusion effectifs, porosités accessibles et rapport de distribution du Se(IV) des échantillons BDR2-2, BDR2-3 et BDR2-4	123
Tableau 34 : Coefficients de diffusion effectifs, porosités accessibles et rapport de distribution du Se(VI) des échantillons PH4-37-8 et PH4-37-9	124
Tableau 35 : Coefficients de diffusion effectifs, porosités accessibles et rapport de distribution du Se(VI) des échantillons PH4-37-5, PH4-37-6 et PH4-37-7	127
Tableau 36 : Coefficients de diffusion effectifs, porosités accessibles et rapport de distribution du Se(IV) des échantillons PH4-37-5, PH4-37-6 et PH4-37-7	128
Tableau 37 : Analyses Eh et pH des réservoirs amont et aval des échantillons BDR0-1, BDR0-2 et PH4-37-10	130

Introduction

Nos sociétés contemporaines font des énergies un enjeu majeur pour leur développement. Ainsi, au cours du siècle passé, la France a choisi d'adopter le nucléaire comme principale source d'énergie électrique. Si à l'heure du réchauffement climatique un tel positionnement présente des avantages financiers et environnementaux, liés notamment à une très faible production de gaz à effet de serre, la nature des déchets radioactifs, dont la toxicité peut perdurer plusieurs millions d'années, pose un problème essentiel quant à leur gestion. En outre, il existe d'autres sources de déchets nucléaires, issues majoritairement de la recherche, de la médecine et des activités militaires. C'est l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs (ANDRA) qui est l'organisme en charge de la gestion des déchets radioactifs en France, de la collecte au stockage.

De la diversité des déchets radioactifs résulte une gestion qui dépend de l'activité et de la période des éléments radioactifs qui les composent. La période radioactive d'un élément correspond au temps nécessaire pour que son activité diminue de moitié. Les déchets dits « à vie courte » présentent une période inférieure à 30 ans. L'activité quant à elle correspond au nombre de désintégrations par seconde. Mesurée en Becquerel, chaque désintégration produit un rayonnement pouvant être très nocif pour les organismes vivants. Plus l'activité est importante et plus la dose reçue par l'organisme est importante.

Les déchets sont donc classés en fonction de leur activité et de leur durée de vie :

- 4 classes d'activité :
 - Très faible activité (TFA)
 - Faible activité (FA)
 - Moyenne activité (MA)
 - Haute activité (HA)
- 2 durées de vie :
 - Vie Courte (Période inférieure à 30 ans)
 - Vie Longue (Période supérieure à 30 ans)

A chaque catégorie de déchet correspond une gestion adaptée à ses propriétés. Ainsi, les déchets FA et MA à vie courte – qui représentent la très grande majorité des déchets radioactifs – sont stockés en surface sur une période de temps suffisante afin que leur décroissance radioactive les rendent inoffensifs pour la biosphère. En revanche, les déchets radioactifs MA et HA à Vie Longue (MA-HAVL) – qui ne représentent qu'un volume de 0,2% des déchets radioactifs mais 96% de la radioactivité – sont entreposés de manière provisoire, en attente d'une gestion plus pérenne.

A l'heure actuelle, la plupart des pays européens mènent des études dans le but d'évaluer la faisabilité et la sûreté d'un enfouissement en milieu géologique profond des déchets radioactifs MA-HAVL. En France, deux organismes publics ont été mandatés afin de mener ces recherches : le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) et l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs (ANDRA).

Un tel stockage repose sur le principe de barrières multiples, que l'on étudie afin de limiter la dispersion d'éléments radioactifs dans l'environnement. La première barrière est constituée du colis de déchets. Ensuite vient la seconde barrière, appelée barrière ouvragée. Elle représente l'installation du site de stockage. Enfin vient l'ultime barrière qui correspond à la formation géologique.

Les roches argileuses indurées sont très largement étudiées en Europe (France, Suisse, Belgique, Allemagne, Espagne..) pour leur capacité de confinement des radionucléides. En effet, leur faible perméabilité limite les processus de migration au mécanisme de diffusion moléculaire. En outre, ces roches étant constituées majoritairement de minéraux argileux chargés négativement à leur surface, les radioéléments de nature cationiques peuvent être fortement retenus.

Néanmoins, bien qu'en proportions très faibles dans les colis de déchets, l'iode-129 (^{129}I), le chlore-36 (^{36}Cl), et dans une moindre mesure le sélénium-79 (^{79}Se), sont considérés comme les radio-isotopes les plus pénalisants en termes de stockage en raison de leur nature anionique. Ils seraient ainsi les principaux contributeurs de dose à l'exutoire (Figure 1).

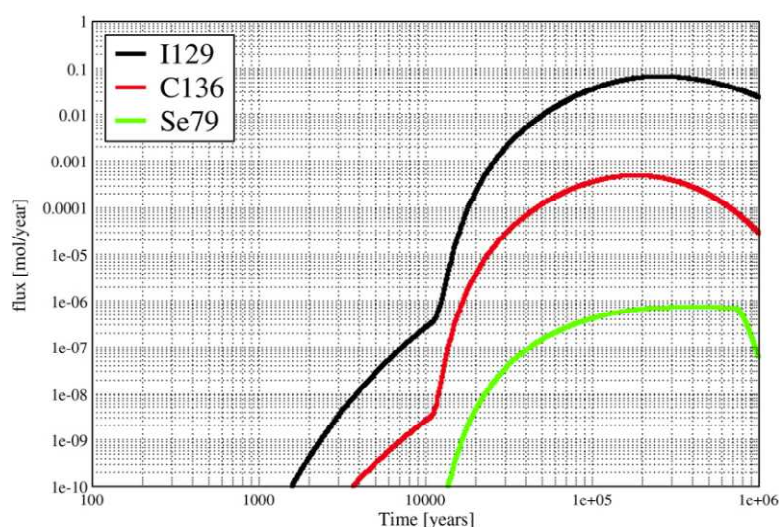


Figure 1 : Flux molaires à la surface du Callovo-Oxfordien du ^{36}Cl , de ^{129}I et du ^{79}Se estimés par l'ANDRA (présenté par Altman, 2008)

Cependant, les précédentes études qui se sont intéressées à la description du comportement de l'iode et du sélénium dans les roches argileuses ont montré que les processus à l'origine de la migration de ces éléments étaient encore incertains, notamment en raison de la sensibilité au redox du sélénium, et dans une moindre mesure, de l'iode.

Dans le cas de ^{129}I , de précédents travaux ont mis en évidence une légère rétention des iodures par la roche lorsque ceux-ci sont étudiés à faible concentration initiale (Van Loon *et al.*, 2003a ; Savoye *et al.*, 2006 ; Bazer-Bachi *et al.*, 2006 ; Descostes *et al.*, 2008 ; Wittebroodt *et al.*, 2008). Différentes hypothèses ont été avancées afin d'expliquer cette rétention, telles que la présence de pyrite et de matière organique naturelle, l'état d'oxydation des argilites étudiées, voire une possible co-précipitation de l'iode avec les carbonates (Schlegel *et al.*, 2006 ; Fuhrmann *et al.*, 1998 ; Claret *et al.*, 2009). En outre, le comportement diffusif de l'iode peut être influencé par sa spéciation (Glaus *et al.*, 2008). L'oxydation des iodures (I^-) en iodates (IO_3^-), espèce moins mobile et connue comme plus réactive, pourrait être à l'origine d'une rétention significative de l'iode (Hu *et al.*, 2005). Cependant, à notre connaissance, malgré les précautions prises pour se placer en conditions anoxiques, aucune étude n'a pu complètement préserver les échantillons d'une source d'oxydation. Ainsi, la rétention des iodures précédemment observée pourrait résulter d'artefacts expérimentaux tels que l'oxydation de phases minérales ou l'oxydation des I^- en IO_3^- .

La migration du ^{75}Se dépend fortement de son état d'oxydation. En effet, sous des formes oxydées, +IV et +VI, le sélénium est supposé mobile, tandis que la très faible solubilité des formes réduites, 0 et -II, devrait grandement limiter la migration de cette espèce. Ainsi, les oxyanions du sélénium seraient les états de valence les plus pénalisants en termes de stockage. Si à notre connaissance aucune étude de diffusion du Se(IV) n'a été réalisée au travers de roches argileuses indurées, des expériences de rétention ont montré une forte affinité entre le Se(IV) et l'argile de Boom. Des analyses spectroscopiques (Breynaert *et al.*, 2010) ont montré que le sélénium retenu dans la roche serait réduit sous la forme de Se(0) à la surface de pyrite.

Les argiles à opaline (OPA) du Mont Terri (Suisse) ainsi que l'argilite de Tournemire (France) ont été choisies comme roches témoins afin de préciser le devenir de l'iode et du sélénium en conditions de stockage en milieu géologique profond.

Ainsi, l'objectif du présent travail est de caractériser la migration de l'iode et du sélénium dans les roches argileuses indurées, au regard de deux axes majeurs :

- Caractériser la diffusion et la rétention de l'iode et du sélénium au sein des argilites dans des conditions physico-chimiques les plus proches de celles prévalant *in situ*
- Evaluer l'influence des processus redox sur le comportement de ces deux éléments.

L'ensemble du mémoire se divise en cinq chapitres.

Le premier chapitre présente dans un premier temps le contexte géologique des deux sites d'intérêt : (i) la station expérimentale de Tournemire (France, Aveyron) et le laboratoire souterrain du Mont Terri (Suisse, Jura). Nous nous intéressons ensuite aux propriétés des argiles ainsi qu'à la caractérisation des processus de diffusion en milieu poreux. Nous avons conclu ce chapitre par un état de l'art des études portant sur le comportement de l'iode et du sélénium dans la géosphère.

Dans le second chapitre, nous décrivons les différentes approches mise en œuvre pour caractériser le comportement migratoire de l'iode et du sélénium au travers de roches argileuses indurées.

Dans le troisième chapitre, nous nous intéressons à la caractérisation du comportement diffusif de deux traceurs dits « non-réactifs », l'HTO et le ^{36}Cl . Cette étude nous servira de référence pour évaluer la rétention de l'iode et du sélénium lors des expériences de diffusion.

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude conjointe de la diffusion et de la rétention de l'iode.

Enfin, le cinquième chapitre s'intéresse à la caractérisation de la migration du sélénium en fonction de son état de valence.

Chapitre I : Étude bibliographique

Introduction

Les Argiles à Opalines (OPA) du Mont Terri (Suisse) ainsi que les argilites de Tournemire (France) ont été étudiées afin de mieux préciser les mécanismes contrôlant la migration de deux des éléments considérés parmi les plus contraignants pour le stockage à long terme en milieu géologique profond: l'iode 129 et le sélénium 79.

I.1 . Présentation des sites étudiés

I.1.1. L'argilite de Tournemire

I.1.1.1. Localisation et contexte géologique

Afin d'évaluer la faisabilité et les implications d'un stockage souterrain en milieu géologique profond, un ancien tunnel ferroviaire sert de site d'étude à l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN). Il est situé sur les communes de Roquefort-sur-Soulzon, Saint-Rome-de-Cernon et Tournemire, dans l'Aveyron. D'une longueur de 1885 mètres, ce tunnel traverse une formation argileuse indurée d'âges Toarcien et Domérien de près de 250 mètres d'épaisseur, encadrée par deux aquifères carbonatés et karstifiés (Cabrera *et al.*, 2001 ; Patriarche *et al.*, 2004) (Figure 2).

La Station Expérimentale de Tournemire est située dans un bassin marin mésozoïque à la frontière méridionale du Massif Central français et à la limite occidentale du Causse du Larzac. Le massif de Tournemire correspond à une structure monoclinale avec un pendage d'environ 4° vers le nord délimitée par deux accidents tectoniques majeurs : la faille de Saint-Jean d'Alcapies au sud et celle du Cernon au nord, antérieure à l'Hettangien d'après Simon-Coinçon et Schmitt (1999)). Les aquifères inférieur (Carixien) et supérieur (Aalenien) ont une épaisseur respective de 45 mètres et de 60 mètres et sont composés essentiellement de calcaires et dolomites. La couche argileuse, de 250 mètres d'épaisseur, présente un intérêt particulier dans le cadre des études d'évaluation de sûreté du stockage des déchets radioactifs.

Les argilites toarciennes de Tournemire sont en effet étudiées en raison de leurs grandes similarités avec la formation argileuse du Callovo-Oxfordien de Bure (Meuse/Haute-Marne, France), future roche-hôte étudiée par l'ANDRA dans le cadre du projet de stockage des déchets radioactifs en milieu géologique profond.

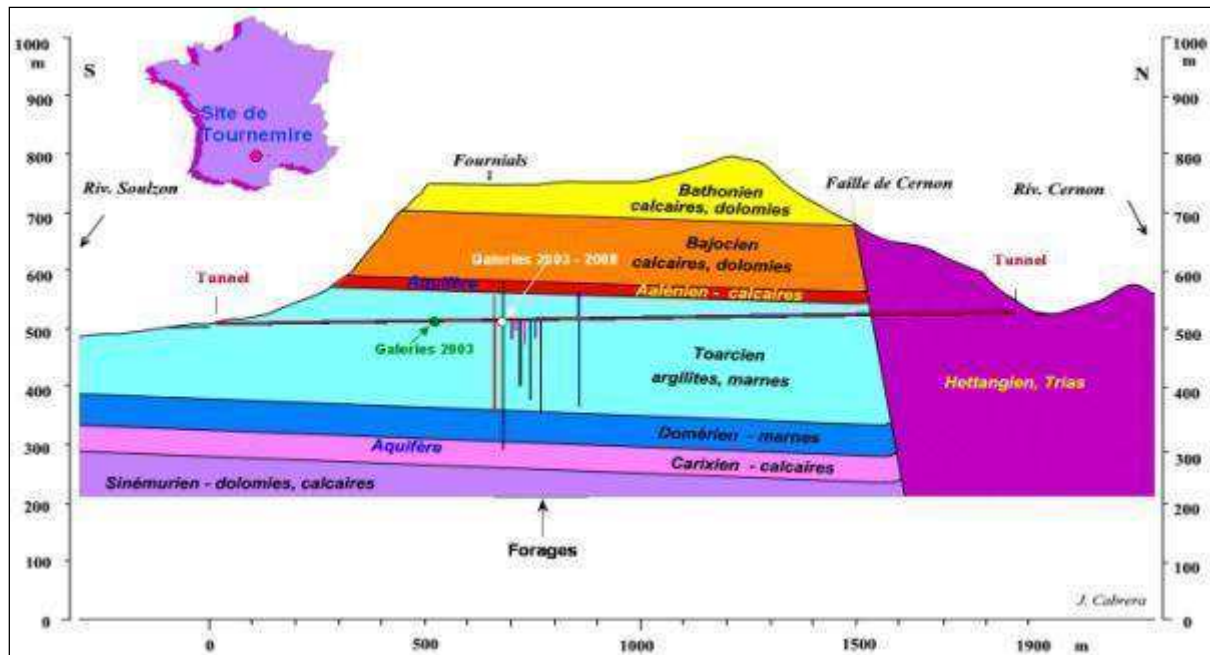


Figure 2 : Coupe géologique schématique du massif de Tournemire

I.1.1.2. Stratigraphie

La Figure 3 présente la succession de couches stratigraphiques de la région de Tournemire (Cabrera *et al.*, 2001). Les séries se retrouvent du lit de la rivière du Souizon au sommet du Causse du Larzac et s'étendent sur 400 m du Lias au Dogger.

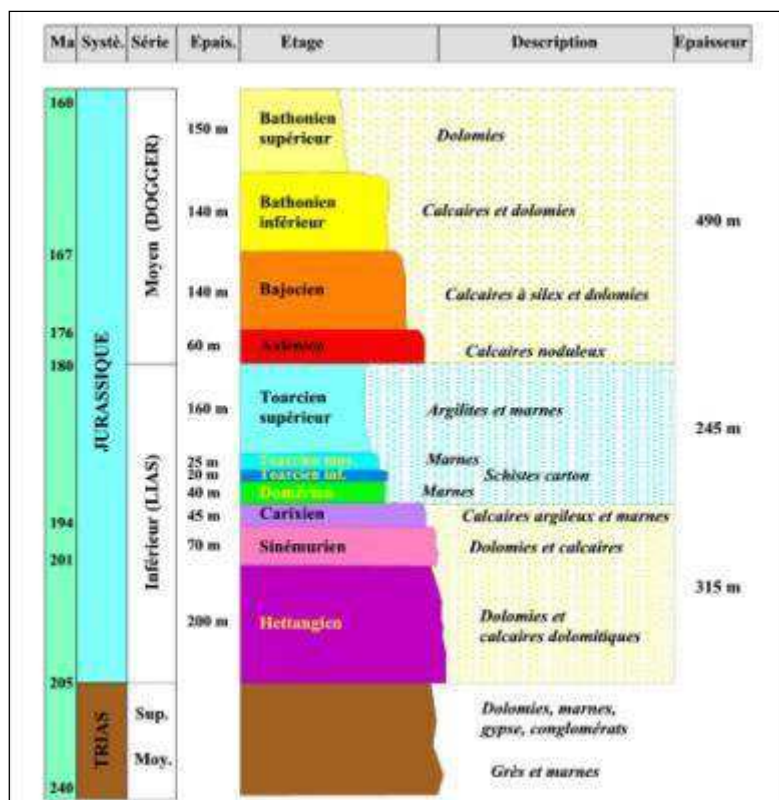


Figure 3 : Colonne stratigraphique simplifiée de la région de Tournemire (Cabrera et al., 2001)

L'enchaînement des séries a lieu sans lacune notable et comprend, du bas vers le haut :

- L'Hettangien, d'une puissance de 200 mètres, est composé de calcaires dolomitiques et de dolomies.
- Le Sinémurien, couche de plus de 70 mètres d'épaisseur, est constitué de dolomies et de calcaires.
- Le Carixien, d'une puissance de 45 mètres, présente des calcaires argileux de plus en plus fins et de plus en plus marneux vers le sommet.
- Le Domérien, couche de 40 mètres d'épaisseur constituée de marnes noires, constitue une étape où se généralisent les faciès marneux dans la sédimentation.
- Le Toarcien est une couche d'environ 200 mètres d'épaisseur qui se divise en trois unités distinctes :
- Le Toarcien est une couche d'environ 200 mètres d'épaisseur qui se divise en trois unités distinctes :
 - Le Toarcien inférieur, d'une puissance de 25 mètres, est composé de marnes bioturbées et de schistes bitumeux riches en fossiles et en kérogène. Ce niveau est aussi appelé « Schistes Cartons »
 - Le Toarcien moyen, d'une puissance de 20 mètres, se différencie du Toarcien supérieur par des teneurs plus faibles en quartz et une augmentation de la teneur en dolomie et en calcite.

- Le Toarcien supérieur, d'une puissance de 160 mètres, est formé par des argilites riches en fossiles, caractéristiques de cette unité. Le sommet du Toarcien supérieur est marqué par l'apparition de bancs calcaires avec une alternance de marnes noires.
- L'Aalénien, de 60 à 70 mètres d'épaisseur, est formé de calcaires noduleux avec des niveaux marneux dans la partie inférieure et des calcaires à silex vers le sommet.
- Le Bajocien, d'une épaisseur de 140 mètres, est constitué de calcaires à silex et de dolomies. Le passage de l'Aalénien au Bajocien est progressif et se marque par un enrichissement en silex.
- Le Bathonien est une couche de près de 300 mètres qui se divise en deux unités :
 - Le Bathonien supérieur, d'une épaisseur de 150 mètres, formé de dolomies.
 - Le Bathonien inférieur, d'une puissance de 140 mètres, constitué de calcaires et de dolomies.

I.1.1.3. Minéralogie et microstructure

Les échantillons d'argilite de Tournemire utilisés lors de cette étude proviennent du forage PH4. Des analyses minéralogiques semi-quantitatives ont été effectuées sur des échantillons de ce forage par la société ERM à Poitiers. Le Tableau 1 montre que la fraction argileuse est dominante dans les argilites du Toarcien supérieur, alors que dans les Schistes Cartons, cette fraction est égale à la fraction carbonatée. La fraction argileuse est composée majoritairement d'illite et d'interstratifiés illite/smectite contenant plus de 70% d'illite. D'autres minéraux argileux tels que le mica, la kaolinite et la chlorite sont présents. La calcite domine la fraction carbonatée, qui comprend aussi la dolomite et la sidérite. Le quartz est le troisième minéral constitutif de ces argilites ($\approx 15\%$). On remarque en outre la présence de minéraux accessoires, tels que la pyrite, les feldspaths et l'apatite. De plus, il faut noter une présence plus importante de pyrite dans les Schistes Cartons que dans le Toarcien supérieur. Cette concentration plus importante en pyrite peut être notamment expliquée par une présence de matière organique plus importante dans les Schistes Cartons, 6 à 10% contre 1% dans le Toarcien supérieur. Cette matière organique se caractérise par un état kérogène très mature, en fin de diagénèse (Deniau *et al.*, 2008).

Tableau 1: Minéralogie de l'argilite de Tournemire au niveau du forage PH4 (ERM 2009)

Minéral	Toarcien supérieur	Schistes Cartons
Illite	7 à 35 %	5 à 14 %
Illite/smectite	6 à 37 %	13 à 26 %
Chlorite	1 à 7 %	1 à 7 %
Kaolinite	6 à 43 %	2 à 13 %
Carbonates	11 à 20 %	27 à 35 %
Quartz	6 à 22 %	6 à 13 %
Pyrite	0 à 5 %	2 à 10 %

La masse volumique humide de la matrice argileuse a une valeur moyenne égale à 2560 kg.m^{-3} (Cabrera *et al.*, 2001).

La surface spécifique des argilites, définie comme étant la surface totale par unité de masse de l'échantillon, a été déterminée par mesure BET d'absorption d'azote et d'absorption d'eau. Les surfaces spécifiques calculées selon les deux méthodes sur des échantillons issus du Toarcien supérieur sont assez proches et varient de 25 à 44 m².g⁻¹ (Altinier, 2006).

Enfin, les valeurs de conductivité hydraulique calculées pour la matrice argileuse saine sont très faibles, de l'ordre de 10⁻¹⁴ m.s⁻¹ (Matray *et al.*, 2005), ce qui limite les processus de transport au sein de la formation à la seule diffusion moléculaire.

Tableau 2: Paramètres physiques de l'argilite du Toarcien supérieur de Tournemire (Cabrera et al., 2001 ; Savoye et al., 2003, Altinier, 2006 ; Matray et al., 2005, Motellier et al., 2007)

Paramètre physique	Toarcien supérieur	Scistes Carton
Teneur en eau pondérale (150°C)	2 à 5%	2 à 5%
Force ionique	0,016 eq L ⁻¹	0,02 eq L ⁻¹
Porosité	14 à 18 %	14 à 18 %
Porosité accessible Hg	30 à 60%	30 à 60%
Surface spécifique BET	17 à 22 m ² g ⁻¹	5 m ² g ⁻¹
Capacité d'Échange Cationique	9 à 10 meq/100g	13 meq/100g
De // (HTO)	2,65.10 ⁻¹¹ m ² .s ⁻¹	-
De ⊥ (HTO)	0,75.10 ⁻¹¹ m ² .s ⁻¹	-
Conductivité hydraulique (K)	10 ⁻¹⁴ m.s ⁻¹	10 ⁻¹⁴ m.s ⁻¹

I.1.2. Argiles à Opalines du Mont Terri

I.1.2.1. Localisation et contexte géologique

Le laboratoire souterrain de recherche du Mont Terri jouxte un tunnel autoroutier de 3 962 m de long dans le Jura, au Nord-Ouest de la Suisse, à proximité de la ville de St-Ursanne. Les roches traversées s'étendent du Jurassique au Crétacé et ont été déposées dans un environnement côtier peu profond, avec généralement une sédimentation uniforme. Cette formation comprend des calcaires, des évaporites, des marnes/schistes ainsi que des Argiles à Opalines (Figure 4a).

L'Argile à Opalines est une roche argileuse de très faible perméabilité (valeurs comprises entre 10⁻¹² et 10⁻¹⁵ m.s⁻¹), d'origine marine, d'âge Aalénien Inférieur et d'une puissance de 160 m. A l'emplacement du laboratoire, le pendage est de 45 °, orienté Sud-Est avec une charge qu'exerçaient 250 à 320 m de roches, dont l'épaisseur atteint par le passé jusqu'à 1000 m. De façon générale, le pendage varie de 20° à 60° avec une orientation Sud-Est.

L'Argile à Opalines peut être divisée en cinq sous-unités lithostratigraphiques (Schaeren and Norbert, 1989 ; Blaes *et al.*, 1991) :

- Une couche de 80 m d'épaisseur d'argiles et de schiste marneux avec des micas et des nodules. C'est une couche où les marnes sont bioturbées
- Une couche de 5 à 10 m de grès calcaires, avec des intercalations de calcaires bioturbés
- Une couche de 10 à 15 m de schiste marneux, avec des couches de grès et de calcaires bioturbés

- Une couche de 20 m d'argile et de schiste marneux, avec des couches de grès millimétriques
- Une couche de 40 m de schiste marneux, avec des lentilles millimétriques de grès et de calcaire gréseux, des couches de calcaire contenant de la pyrite

Ces cinq unités lithostratigraphiques peuvent être elles-mêmes regroupées en trois faciès différents (Figure 4 b) : un faciès schisteux (sous-unités 1 et 4), un faciès gréseux (sous-unités 3 et 5) et un faciès grès carbonaté (sous-unité 2).

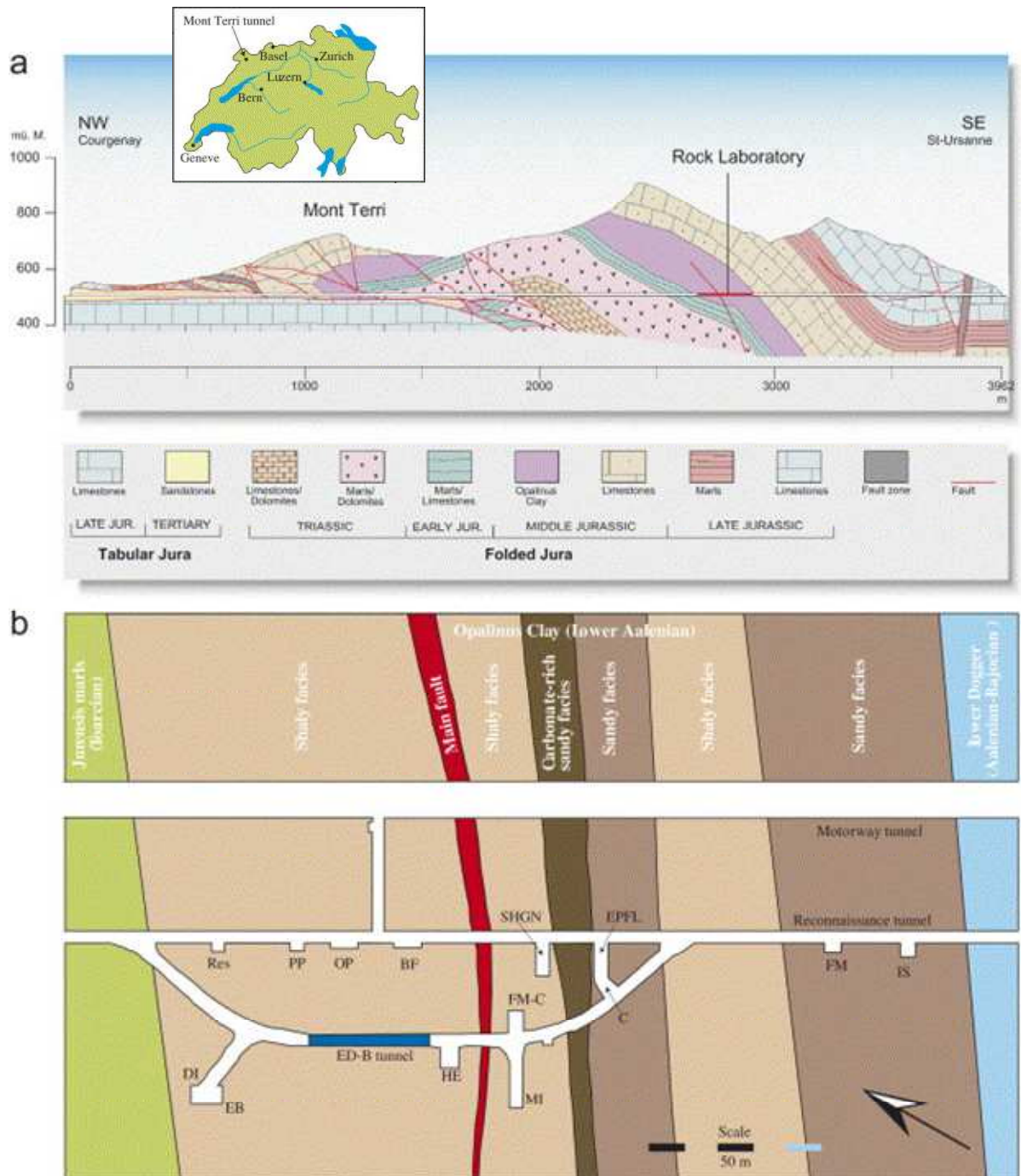


Figure 4: a) Coupe géologique simplifiée du Mont Terri (Freivogel et Huggenberger, 2003 modifié) et b) Coupe géologique du laboratoire du Mont Terri mettant en évidence les 3 faciès de l'argile à Opalines (Corkum et Martin, 2007)

I.1.2.2. Minéralogie et microstructure

Il s'agit de roches argileuses formées, il y a environ 180 millions d'années, par sédimentation dans la mer jurassique. On y trouve de nombreux fossiles dont l'ammonite « Leioceras opalinum », qui tire son nom de sa coquille opalescente et qui a donné son nom à l'Argile à Opalines (OPA). L'Argile peut être considérée comme une formation schisteuse sur-consolidée, dont la composition est précisée dans le Tableau 3

Tableau 3: Minéralogie de l'argile à Opalines du Mont Terri. (Pearson et al., 2003)

<i>Minéral</i>	<i>Proportion</i>
2 Illite	6 à 39 %
Minéraux argileux Illite/smectite	3 à 20 %
(<2µm) Chlorite	4 à 20 %
Total : 45 à 75 % Kaolinite	7 à 35 %
Fraction supérieure à 2µm Carbonates	6 à 39 %
Quartz	6 à 30 %
Pyrite	1 à 3 %

Dans le Tableau 4, sont résumées les caractéristiques physiques moyennes de l'Argile à Opalines du Mont Terri. L'Argile à Opalines, présente une très faible conductivité hydraulique, de l'ordre de 1×10^{-12} à $1 \times 10^{-15} \text{ m s}^{-1}$. De surcroît, elle présente une importante capacité de rétention des radionucléides avec des valeurs de Capacité d'Echange Cationique (CEC) élevées.

Tableau 4: Paramètres physiques de l'argile à Opalines du Mont Terri. (Pearson et al., 2003 ; Van Loon et al. 2003a, Van Loon et al. 2004)

Teneur en eau pondérale (150°C)	13.5 à 16 %
Force ionique	0,2 M
Porosité	14 à 18 %
Porosité accessible Hg	60%
Surface spécifique H ₂ O	55.9 m ² .g ⁻¹
Rapport eau libre/eau total	40 à 56%
Capacité d'Échange Cationique	12 à 17 meq/100g de roche
De // (HTO)	4.10^{-11} à $5.4.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
De ⊥ (HTO)	$1,2.10^{-11}$ à $1,4.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$
Conductivité hydraulique (K)	10^{-12} à $10e^{-15} \text{ m.s}^{-1}$

Les propriétés minéralogiques et texturales de l'OPA expliquent le choix des autorités suisses d'étudier une telle formation en tant que roche hôte potentielle. Il faut cependant noter que le laboratoire est un site d'étude où le stockage de déchets radioactifs, même temporaire, est prohibé.

De nombreuses études de diffusion et de rétention ont été menées dans le cadre d'expériences réalisées *in-situ* (e.g. DI-A, DI-B ou DR) et en laboratoire. Les expériences en laboratoires menées au cours de cette thèse ont été réalisées en soutien à l'expérience *in-situ* DR. Ainsi, les échantillons de roches étudiés au cours de ce travail ont été collectés à proximité de la niche DR. Le Tableau 5 présente les propriétés minéralogiques et texturales de l'OPA dans la niche d'excavation BDR.

Tableau 5: Propriétés minéralogiques et texturales de l'OPA dans la niche d'excavation BDR (Pearson et Waber., 2005)

<i>Minéral</i>	<i>Proportion</i>
2	Illite
Minéraux argileux	21 à 24 %
($<2\mu\text{m}$)	Illite/smectite
	11 à 12 %
	Chlorite
	7 à 8 %
Total : 62 à 64 %	Kaolinite
	20 à 23 %
Fraction supérieure à	Carbonate
$2\mu\text{m}$	11 à 13%
	Quartz
	18 à 19 %
	Sidérite
	4 à 5 %
Fraction supérieure à	Albite
$2\mu\text{m}$	1 %
	KF
	2 %
	Pyrite
	0,4 %

I.2 . Les argiles

L'importance des propriétés des roches argileuses dans un contexte de stockage en milieu géologique profond nécessite de présenter plus en détail la structure et les caractéristiques des minéraux qui les composent.

I.2.1. Structure des minéraux argileux

I.2.1.1. Structure des argiles et charges de surface

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates (minéraux silicaté qui présentent une structure en feuillet) hydratés, dont la taille est communément fixé à $2\mu\text{m}$. Leur structure est un assemblage bidimensionnel successif de couches tétraédriques de silice SiO_4^{4-} (couche T) et de couches octaédriques d'hydroxyde métallique (couche O), séparées par des espaces interfoliaires accessibles à l'eau :

- La couche T est un tétraèdre de silice constitué d'un atome de silicium entouré par quatre atomes d'oxygène.

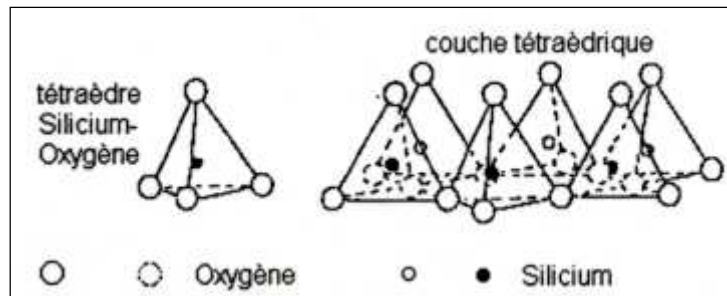


Figure 5 : Représentation des tétraèdres de silicium

- La couche O est un octaèdre d'hydroxydes ($\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ ou $\text{MgO}_3(\text{OH})_2$) constitué d'un atome d'aluminium ou de magnésium entouré de six atomes d'oxygène.

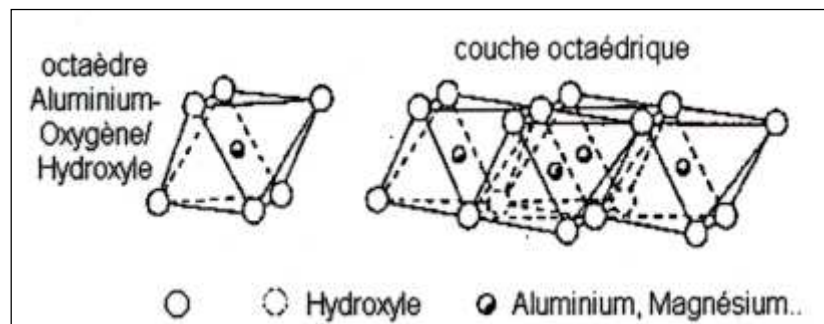


Figure 6 : Représentation des octaèdres d'aluminium ou de magnésium

Les différentes combinaisons de couches T et O dans un feuillet représentent le principal critère de classification des argiles. Ainsi, selon le nombre de couches qui constituent les feuillets, trois types d'argiles sont différenciées :

- Les argiles T-O (1/1)
- Les argiles T-O-T (2/1)
- Les argiles T-O-T-O (2/1/1)

Les argiles sont globalement chargées négativement et possèdent donc une fortes de rétention des cations. Les charges présentes dans les argiles peuvent être séparées en deux catégories :

- Les charges permanentes ou structurelles liées à des défauts cristallins
- Les charges de surfaces, variables selon le pH du milieu et liées aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux

Les charges permanentes découlent de la substitution isomorphiques des Si^{4+} des tétraèdres, ou des Al^{3+} des octaèdres, par des ions de valence inférieure lors de la constitution des structures élémentaires des feuillets. Ainsi, Si^{4+} peut être substitué par des ions Al^{3+} ou Fe^{3+} au sein des tétraèdres tandis que Al^{3+} peut-être substitué par des ions Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ou Zc^{2+} au sein d'octaèdres. Ces substitutions créent des déficits en charge positive au sein de la structure qui vont être compensés, d'une part, par l'adsorption de cations entre les feuillets des argiles (couche interfoliaire) et, d'autre part, par la présence de molécules d'eau. Ces dernières provoquent un gonflement plus ou moins important suivant la nature des argiles ainsi que la nature des cations interfoliaires.

Les charges variables proviennent de l'hydrolyse des groupements hydroxyles libres en bordure de feuillets (Si-OH et Al-OH) qui présentent un comportement amphotère. Ainsi, la nature de ces charges variables dépend du pH de la solution. A faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique à la surface des minéraux; H^+ se lie davantage que OH^- , et une charge positive se développe. A fort pH, une capacité d'échange cationique (CEC) se développe; les OH^- se lient davantage que H^+ et une charge négative se développe. A l'équilibre ou "au point de charge zéro" (ZPC), il n'existe pas de capacité d'échange.

I.2.1.2. Les différents types de feuillets argileux

a. Les feuillets de type T-O ou 1/1

La couche octaédrique est associée à une seule couche tétraédrique; le feuillet est dit de type 1:1. L'épaisseur du motif est d'environ 7\AA . Ces structures n'occasionnent que très peu de substitutions isomorphiques. La plus fréquente est le remplacement dans la couche octaédrique de Al^{3+} par Fe^{3+} ou Cr^{3+} . Ces substitutions ne sont pas à l'origine de déficit de charge. La kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) est le minéral représentatif d'un tel arrangement (Figure 7).

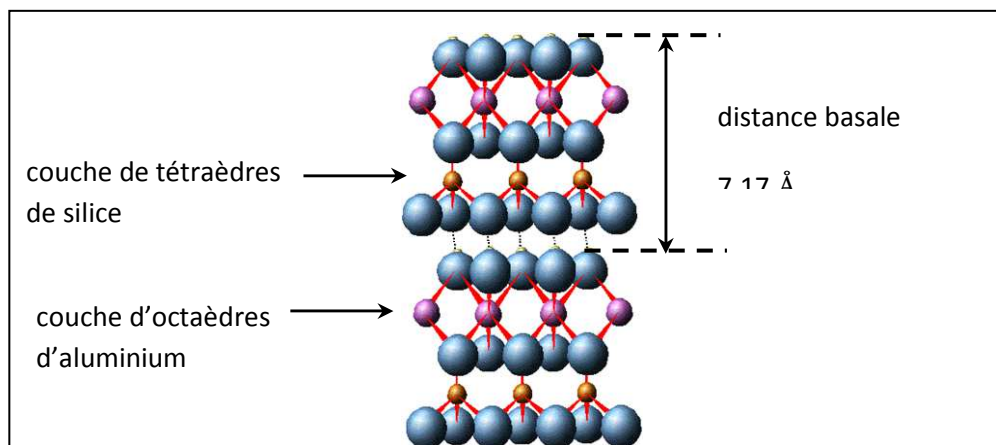


Figure 7 : Structure de la kaolinite (d'après Roussel, 2001)

b. Les feuillets de type T-O-T ou 2/1

Chaque feuillet est constitué d'une couche octaédrique disposée entre deux couches tétraédriques (Figure 8). Ces structures sont le siège de substitutions isomorphiques plus ou moins importantes qui vont conférer des propriétés caractéristiques des différentes familles de minéraux argileux possédant cette structure.

Les argiles de structure T-O-T qui présentent un faible nombre de substitution ont une charge permanente négative de faible intensité. De manière générale, il s'agit de substitutions de Si^{4+} par Al^{3+} dans les couches tétraédriques, et d' Al^{3+} par du Mg^{2+} , du Fe^{3+} ou du Cr^{3+} dans les couches octaédriques. Ce déficit de charge positive va être compensé par l'adsorption de cations échangeables et de molécules d'eau dans les espaces interfoliaires. Parmi ces argiles à caractère gonflant et présentant une forte capacité d'échange cationique, nous nous intéresserons plus particulièrement à la smectite $((Si_{4-y}Al_y)(Al_{2-x}Mg_x)O_{10}(OH)_2Ca_{x/2})$, avec $0,3 < x + y < 0,6$.

Les illites ($\text{Al}_2(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_x$, avec $x \approx 0,9$), autre phase majoritaire, possèdent une structure T-O-T identique à celle des smectites, cependant, elles présentent un nombre de substitution isomorphe beaucoup plus important (principalement silicium par Al^{3+} dans les couches octaédriques). La forte charge négative ainsi créée est compensée par l'adsorption d'ions potassium K^+ dans l'espace interfoliaire. Ces ions potassium, fortement fixés à la surface des feuillets, ne sont pas échangeables avec d'autres cations et ne favorisent pas la présence de molécules d'eau dans cet espace inter-feuillets. Les illites sont donc des argiles à caractère non gonflant qui présentent une faible capacité d'échange cationique.

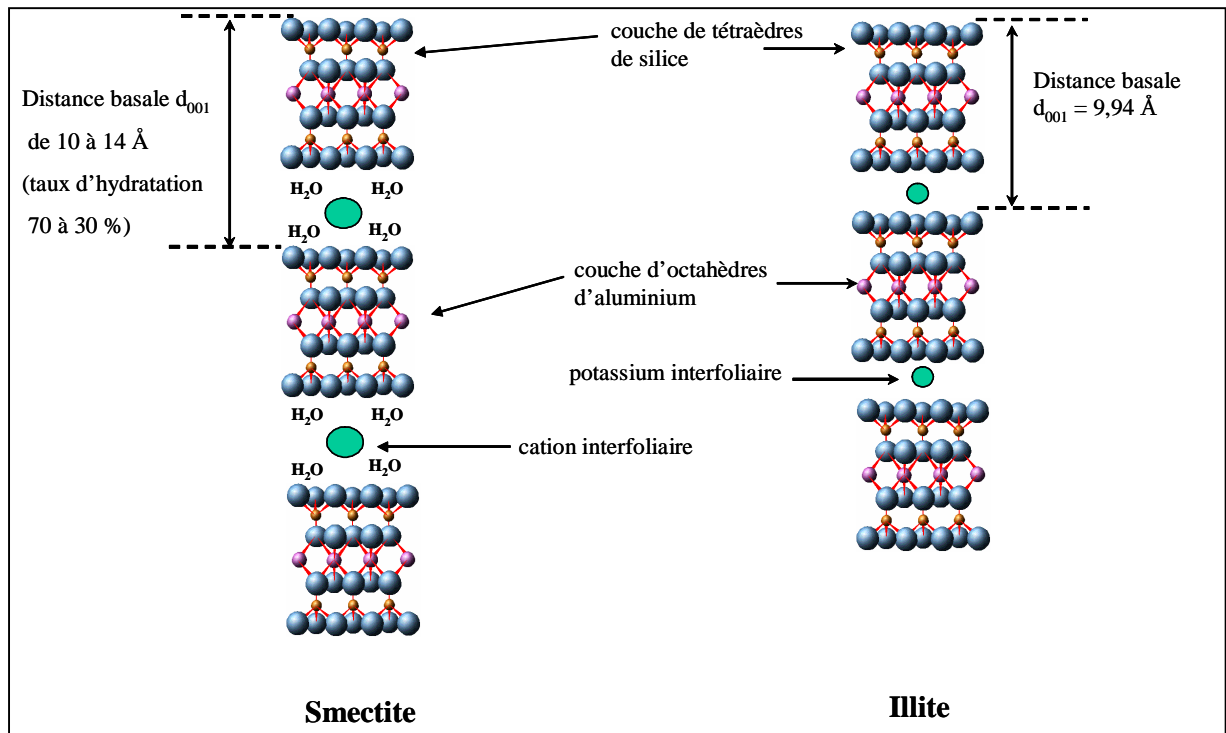


Figure 8 : Structure comparée de la smectite et de l'illite (d'après Roussel, 2001)

c. Les feuillets de type T-O-T-O ou 2/1/1

Ces feuillets sont constitués d'assemblages de type T-O-T entre lesquels sont placées des couches octaédriques chargées positivement. Des substitutions sont possibles d'une part dans les couches tétraédriques entre des Al^{3+} et des Si^{4+} , et d'autre part dans les couches octaédriques entre des atomes de Fe^{3+} ou de Mg^{2+} et des Al^{3+} . Les faibles charges permanentes négatives qui en résultent compensent partiellement les charges positives de la couche octaédrique intercalée. Parmi ces argiles non gonflantes présentant une faible capacité d'échange cationique, on peut citer comme exemple les chlorites $((\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{OH})_6)$ (Figure 9).

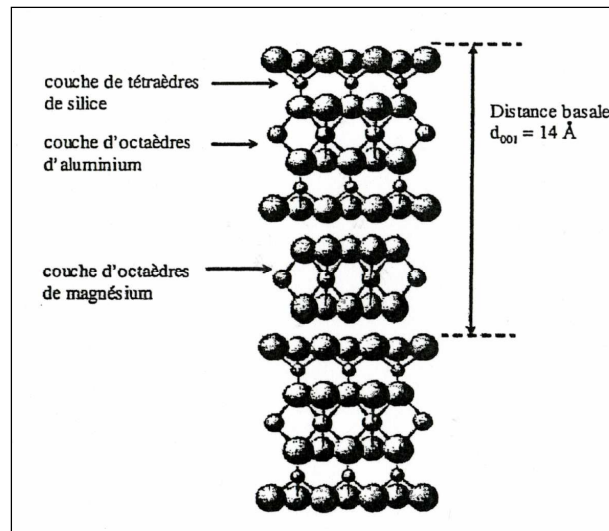


Figure 9 : Structure de la chlorite (d'après Roussel, 2001)

d. Les interstratifiés

Les argiles interstratifiées sont constituées d'un empilement vertical de feuillets de différentes natures. L'empilement illite-smectite constitue l'argile interstratifiée la plus commune dans les roches argileuses indurées tel que l'OPA, le Callovo-Oxfordien ou les argilites de Tournemire.

Les critères de classification de ces interstratifiés sont fonction du type de feuillets et de l'organisation de l'empilement. Ainsi, les interstratifiés ordonnés, riches en illite, sont notés type R1 et ceux décrits comme des empilements aléatoirement, riches en smectite, sont notés type R0.

I.2.2. Interaction entre les minéraux argileux et les anions

L'existence de charges négatives de structure chez les minéraux argileux entraîne la création d'un champ électrique qui repousse les anions, également chargés négativement. Une telle distribution des espèces anioniques en solution à proximité de la surface des minéraux met en évidence le phénomène d'exclusion anionique. En conséquence, les anions n'ont pas accès à la totalité de la porosité, ni à l'ensemble des sites potentiels de fixation. L'épaisseur de cette couche contrôlant l'exclusion anionique varie en fonction de la force ionique de la solution. La fixation d'espèces anioniques sur les surfaces argileuses est en général négligée. Cependant, certaines études ont mis en évidence une attraction des anions de la solution au voisinage des sites amphotères de bord de feuillet, chargés positivement en milieu acide (Chang et Sposito, 1994).

I.3 . Interface solide – solution

Dans les systèmes biphasés constitués d'un solide au contact d'une solution, l'interface est une zone dans laquelle s'effectuent des réactions chimiques particulières. Les

réactions qui se produisent à la surface du solide diffèrent de celles de l'ion en solution ou du cœur du solide.

I.3.1. La rétention

Dans le cas d'éléments sensibles au redox, les mécanismes à l'origine de la rétention des radionucléides dans les roches argileuses sont encore mal connus et peuvent résulter de multiples processus :

- Echange d'ions,
- Complexation de surface,
- Précipitation de surface,
- Réaction de surface redox

Dans un premier temps, nous présenterons une approche quantitative de la rétention au travers d'une description des modèles empiriques. Puis, nous présenterons les principaux mécanismes qui décrivent l'interface solide/liquide.

I.3.1.1. Modèle empirique de sorption

Face à la complexité des modèles mécanistiques qui peuvent décrire les phénomènes de rétention des radionucléides, une première approche fondée sur des modèles empiriques peut être appliquée. Ainsi, à une valeur de température donnée, la distribution de l'espèce entre la phase solide et la phase liquide peut être représentée par une fonction mathématique appelée isotherme.

a. Isotherme linéaire

Le modèle de l'isotherme linéaire envisage une répartition constante de l'élément étudié entre le solide et le liquide et suppose l'existence d'un nombre de sites de fixation illimité. Il est représenté par le rapport de distribution (R_d) ou le coefficient de distribution (K_d) tel que :

$$K_d = \frac{C_{(s)}}{C_{(l)}} \quad (1)$$

Avec :

K_d : coefficient de distribution ($L.kg^{-1}$)

$C_{(s)}$: concentration adsorbée sur le solide ($mol.kg^{-1}$)

$C_{(l)}$: concentration en solution ($mol.L^{-1}$)

La notion de K_d présuppose deux hypothèses principales quant au phénomène étudié :

- La rétention est totalement réversible
- Ces réactions sont instantanées ou tout du moins plus rapides que les autres phénomènes qui interviennent dans le transport des espèces réactives à la surface du solide.

Ainsi, dans le cas d'une rétention à caractère irréversible ou à cinétique lente, nous préférons au K_d l'utilisation du rapport de distribution (R_d).

b. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est utilisée pour représenter l'adsorption d'une espèce sur des solides qui suit une loi exponentielle. Il est défini par :

$$C_{(s)} = K_F C_{(l)}^n \quad (2)$$

Avec :

K_F : constante de Freundlich ($\text{mol}^{1-n} \cdot \text{m}^{3n} \cdot \text{kg}^{-1}$)

n : constante empirique

c. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir, initialement établie pour décrire l'adsorption d'une monocouche de gaz sur un solide, peut être généralisée à la sorption en solution par la formule suivante :

$$C_{(s)} = N_{\max} \frac{K_L C_{(l)}}{1 + K_L C_{(l)}} \quad (3)$$

Avec :

K_L : constante de Langmuir ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

N_{\max} : concentration totale en site de fixation ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Ce modèle considère l'existence d'un nombre limité de sites de fixation et peut être généralisé à plusieurs espèces ou plusieurs sites d'adsorption. Même si l'ajustement de points expérimentaux avec le formalisme de Langmuir ne rend pas compte des processus mécanistiques à l'origine de la sorption, il permet néanmoins de déterminer empiriquement la capacité de sorption maximale d'une surface donnée pour une espèce donnée.

I.3.1.2. Modèles décrivant l'interface solide-liquide

Outre les processus de dissolution/précipitation, deux modèles thermodynamiques sont utilisés pour décrire l'interface solide/solution : les modèles de complexation de surface et la théorie des échangeurs d'ions. La théorie des échangeurs d'ions suppose l'électroneutralité globale de la phase solide et de la phase liquide (approche macroscopique), tandis que les modèles de complexation de surface considèrent la présence de charges à l'interface solide-liquide (approche microscopique).

a. Réaction de surface redox

Les processus d'oxydo-réduction jouent un rôle très important dans les phénomènes de migration dans l'environnement. Ainsi, suite à la réduction ou à l'oxydation d'un élément, des phénomènes de précipitation ou de dissolution peuvent avoir lieu. C'est notamment le cas du fer qui, sous la forme du fer (III), peut être réduit à la surface d'(hydr)oxydes, ce qui conduit à une dissolution. D'autres part, le sélénium (IV) pourrait se réduire et précipiter à la surface de la pyrite (Breynaert *et al.*, 2008). En conditions réductrices, la réduction des oxyanions du

sélénium, le sélénite (Se(IV)) et le sélénate (Se(VI)), pourrait entraîner leur précipitation à cause de la très faible solubilité des formes réduites.

b. Modèles d'échange d'ions

Ce modèle ne définit pas de mécanisme à l'échelle atomique mais suppose une électroneutralité de la phase solide (phase échangeuse d'ions ou surface chargée associées à des ions compensateurs) ainsi qu'une phase liquide homogène et de charge globale également nulle.

En général, on considère que le mécanisme d'échange d'ions s'applique aux solides possédant une charge électrique fixe (résines échangeuses d'ions, argiles, zéolites) et étant capables de retenir des ions de charge opposée. Ces charges fixes peuvent être dues à des lacunes ou à des substitutions dans le réseau cristallin. Dans les milieux naturels et dans le cadre d'un stockage souterrain, les argiles sont les principaux minéraux qui présentent des propriétés d'échange d'ions.

c. Modèle de complexation de surface

D'une façon générale, les modèles de complexation de surface sont décrits par :

- Des formules mathématiques basées la loi d'action de masse
- Des équations de bilan de matières pour tous les équilibres supposés exister à l'interface solide-solution
- Des équations qui permettent de calculer la charge de surface.

La présence de charges négatives à la surface des argiles modifie la distribution des espèces ioniques dans la solution au voisinage de la surface. Les forces électrostatiques dues à la charge de surface attirent les espèces de charge opposée et repoussent celles de même charge. Le potentiel électrostatique exercé par la charge de surface varie progressivement au sein d'une zone appelée « double couche ». Plusieurs modèles successifs ont été élaborés pour décrire cette double couche. Nous rappellerons le principe de quatre des modèles que l'on utilise traditionnellement (Figure 10) :

- le modèle à capacitance constante (Constant Capacitance Model ou CCM),
- le modèle de la couche diffuse (Diffuse Layer Model ou DLM)
- le modèle de la double couche électrique
- le modèle de la triple couche électrique (Triple Layer Model ou TLM).

Le concept de double couche a initialement été développé par Helmholtz (1879), qui envisageait un condensateur moléculaire constitué par deux plans parallèles de charge contraire. Les ions en solution non hydratés et adsorbés forment une monocouche pour compenser l'excès de charges à la surface de la matrice solide. La variation de potentiel électrique décroît linéairement entre ces deux plans pour atteindre une valeur nulle suffisamment loin de la surface.

Or, le modèle de Helmholtz n'est pas suffisant pour représenter l'interface minéral/solution. A cet effet, Gouy (1910) et Chapman (1913) élaborèrent la théorie de la double couche diffuse (modèle de Gouy-Chapman). Le modèle de Gouy-Chapman repose sur l'existence d'une première couche de surface constituée par des espèces adsorbées et fixées (ions H^+ , OH^- et les ions formant des complexes de sphère interne), et d'une seconde couche diffuse constituée principalement des contre-ions attirés à la surface par interaction

électrostatique. L'interface est plane et l'épaisseur de la couche diffuse est inversement proportionnelle à la force ionique (FI) de l'électrolyte libre.

Cependant, ce modèle ne décrit pas convenablement la répartition des ions adsorbés à la proximité immédiate des parois chargées. Il suppose que la couche diffuse peut s'approcher à une distance quasi nulle de la matrice solide. Ainsi, Stern (1924) associe-t-il le modèle de Helmholtz à celui de la couche diffuse. Dans ce modèle, l'interface solide-solution se décompose en deux parties. La première est une couche dite compacte, ou couche de Stern, d'épaisseur d , qui contient les ions présentant une interaction forte avec la surface et qui matérialise leur distance minimum d'approche. La deuxième partie de l'interface est constituée par la couche diffuse, dont les caractéristiques sont les mêmes que dans le modèle précédent. Le plan séparant la couche compacte de la couche diffuse est noté « plan de Stern » et correspond au plan externe de Helmholtz (PEH).

La théorie de la triple couche élaborée par Grahame en 1947 définit un plan supplémentaire (plan interne de Helmholtz, PIH) dans la couche de Stern, où se trouvent des ions hydratés retenus par des forces électrostatiques appelés « complexes de sphère externe ».

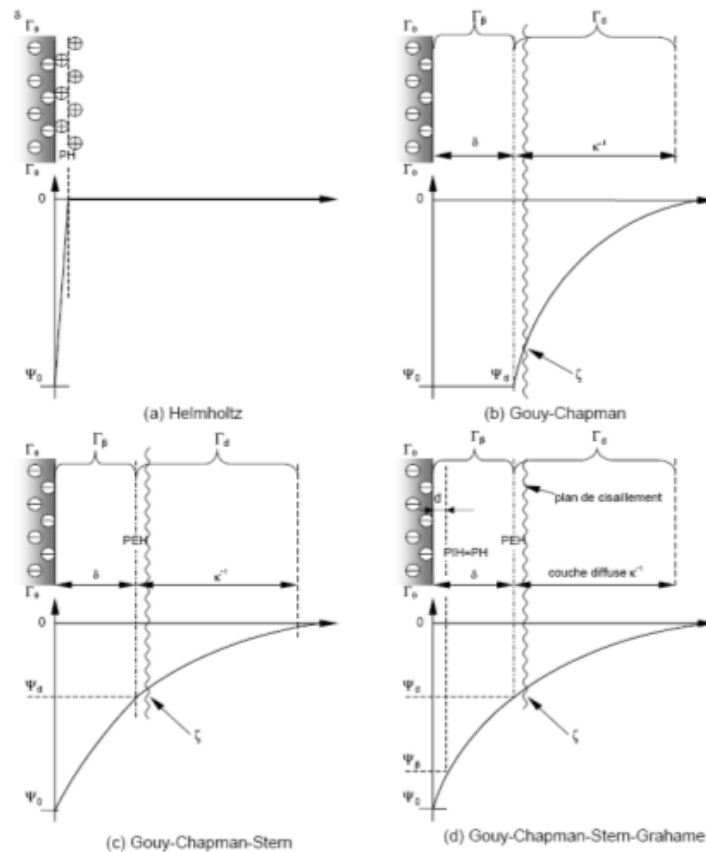


Figure 10 : Structure de l'interface électriée pour le modèle à capacité constante (CCM), le modèle de la double couche diffuse (DLM) Gouy-Chapman, le modèle de la double couche électrique (Gouy-Chapman-Sterne) et le modèle de la triple couche (TLM)

I.4 . La diffusion

La diffusion est le mécanisme de transport de la matière intervenant sous l'effet d'un gradient de concentration, depuis les zones concentrées en matière vers les zones moins concentrées. La diffusion moléculaire est liée au mouvement brownien des molécules d'eau à l'échelle microscopique qui tend à homogénéiser la répartition de toutes les espèces dissoutes en solution.

La loi empirique de Fick décrit ce phénomène à une échelle macroscopique, en énonçant que le flux de matière, J , est proportionnel au gradient de concentration par l'intermédiaire du coefficient de diffusivité, D_0 . Dans le cas d'un transport unidirectionnel, le flux de matière J s'écrit :

$$J = -D_0 \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4)$$

Avec :

J : le flux de l'espèce diffusante ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

D_0 : le coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce diffusante ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) ;

C : la concentration de l'espèce en solution (mol.m^{-3}) ;

x : la longueur de diffusion (m).

Les valeurs du coefficient de diffusion moléculaire D_0 , dans l'eau libre, peuvent être déduites de la formule de Nernst, qui traduit les relations entre la diffusion et les mécanismes de conductivité électrique (Robinson et Stokes, 1959) :

$$D_0 = \frac{R T \lambda}{|z| F^2} \quad (5)$$

Avec : R : la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ;

T : la température absolue (K) ;

λ_i : la conductivité équivalente limite de la solution ($\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$) ;

z : la valence de l'espèce ionique diffusante (-) ;

F : la constante de Faraday ($96\,485 \text{ C.eq}^{-1}$).

Les valeurs obtenues ne sont, en toute rigueur, valables qu'à dilution infinie et à l'échelle moléculaire. Dans le cas de la diffusion d'un sel, les anions et les cations constitutifs de ce sel se diffusent conjointement afin de préserver l'électroneutralité de la solution. L'expression du coefficient de diffusion d'un sel, D_{12} , s'écrit (Jost, 1952) :

$$D_{12} = \frac{(|z_1| C_1 + |z_2| C_2) D_1 D_2}{|z_1| C_1 D_1 + |z_2| C_2 D_2} \quad (6)$$

Avec :

D_1 et D_2 : les valeurs de coefficient de diffusion moléculaire de l'anion et du cation ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

z_1 et z_2 : les valences ioniques de l'anion et du cation (-) ;

C_1 et C_2 : les concentrations ioniques de l'anion et du cation (mol.m^{-3}).

Cependant, les conditions physico-chimiques dans lesquelles seront opérées nos expériences sont trop proches des conditions idéales pour être à l'origine de variation majeure des valeurs de coefficient de diffusion. Ainsi, les valeurs de coefficient de diffusion D_0 dans l'eau libre sont considérées comme une approximation acceptable. Le Tableau 6 présente les valeurs de coefficient de diffusion à dilution infinie des espèces d'intérêts.

Tableau 6 : Valeurs de coefficient de diffusion à dilution infinie à 25°C (d'après Li et Gregory, 1976 et Mills et Lobo, 1989)

Espèces diffusantes	$D_0 \times 10^{10} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$
Ca^{2+}	7,9
K^+	19,6
Mg^{2+}	7,1
Na^+	13,3
Cl^-	20,3
I^-	20,4
SeO_4^{2-}	10,1
SO_4^{2-}	10,7
HTO	22,4

La loi de Stokes-Einstein permet d'estimer l'influence de la variation de température sur le coefficient de diffusion D_0 :

$$D_0 = \frac{RT}{6\pi N \eta r} \quad (7)$$

Avec:

N : le nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) ;
 η : la viscosité dynamique de la solution ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) ;
 r : le rayon hydraté de l'ion (m).

I.4.1. Diffusion en milieu poreux

Dans un milieu poreux tel que l'argilite de Tournemire et l'OPA, l'eau n'occupe qu'une fraction du volume total de la roche. Ainsi, des interactions entre les espèces chimiques en solution et la roche existent. Ces interactions sont liées non seulement à la géométrie du milieu poreux, mais également à la réactivité chimique de l'espèce diffusant (sorption à la surface des minéraux de la roche par exemple). Les lois de Fick doivent donc être adaptées afin de prendre en compte ces phénomènes. Dans cette optique, le coefficient de diffusion est redéfini en prenant en compte la porosité totale accessible (ϵ_a), la tortuosité (τ , paramètre dépendant de la géométrie des espaces poreux interconnectés) et la constrictivité (δ). Le coefficient de diffusion (D_0) est donc remplacé par le coefficient de diffusion effectif (D_e), plus à même de représenter la géométrie d'un milieu poreux hétérogène (Van Brakel et Heertjes, 1974) :

$$D_e = \epsilon_a \left(\frac{\delta}{\tau^2} \right) D_0 \quad (8)$$

Avec :

τ : le coefficient de tortuosité (-),

δ : le coefficient de constrictivité (-),

ϵ_a : la porosité accessible à la diffusion (%).

La tortuosité et la constrictivité sont des facteurs purement géométriques qui corrigent la diffusion dans l'eau libre respectivement lors d'un allongement du chemin diffusionnel et d'une variation de la section du pore (Figure 11).

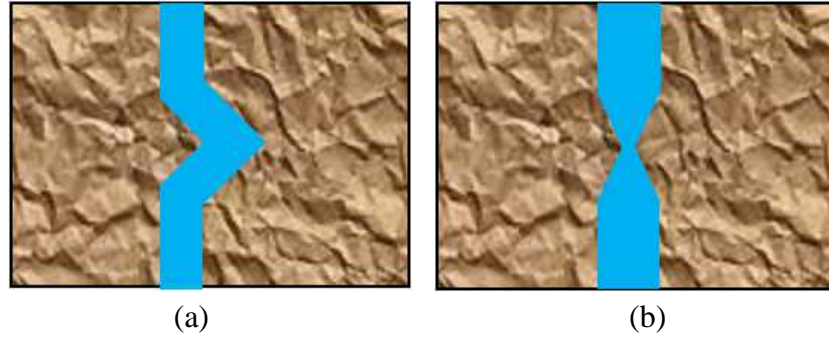


Figure 11 : Schéma de la tortuosité (a) et de la constrictivité (b).

La seconde loi de Fick qui permet de décrire l'évolution de la concentration d'une espèce dans le temps et dans l'espace peut s'écrire pour une diffusion 1D :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_e}{\epsilon_a} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (9)$$

Dans le cas d'une espèce réactive, la capacité de rétention de la roche est également considérée via le facteur capacité de la roche (α) défini selon :

$$\alpha = \epsilon_a + \rho \cdot R_d \quad (10)$$

Avec :

ρ : la masse volumique sèche de la roche (kg.m^{-3})

R_d : le rapport de distribution de l'espèce ($\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$).

Expérimentalement, la rétention d'une espèce chimique à la surface des minéraux induit un coefficient de retard (R). Ce dernier est défini selon :

$$R = 1 + \frac{\rho R_d}{\epsilon_a} \quad (11)$$

La seconde loi de Fick peut alors être redéfinie ainsi :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_e}{\alpha} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (12)$$

Si l'on définit le coefficient de diffusion apparent (D_a) par :

$$D_a = \frac{D_e}{\alpha} \quad (13)$$

Alors la seconde loi de Fick peut être exprimée par l'équation suivante (Schackelford, 1991)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (14)$$

I.5 . Transfert de l'iode dans les sols et les roches

De nombreuses études ont été réalisées afin de déterminer le comportement de l'iode dans les roches et les sols. L'iode et ses isotopes font en effet partie des éléments dont la compréhension du comportement présente un intérêt particulier dans les domaines de la santé, de la nutrition, du nucléaire ou de l'exploration géochimique (Fuge et Johnson, 1986).

Néanmoins, les données existantes dans la littérature présentent des résultats parfois divergents quant au devenir de l'iode dans un contexte de stockage. Le paragraphe suivant aura donc pour objectif de préciser les interactions entre l'iode et les différentes phases minérales et organiques composant les roches argileuses, ainsi que l'influence des conditions redox sur la rétention de l'iode. Ce sera l'occasion de rappeler des données bibliographiques relatives au comportement de l'iode dans les roches argileuses.

I.5.1. Généralités

I.5.1.1. L'iode

L'iode, de symbole I et de numéro atomique 53, est classé dans la famille des halogènes, colonne 17 du tableau périodique des éléments. Cet élément est reconnu comme un oxydant faible et, sous forme moléculaire, un solvant polaire doué d'un grand pouvoir ionisant. L'iode est susceptible de s'unir à un grand nombre de corps minéraux. Cet élément existe sous six différents degrés d'oxydation : -1, 0, +1, +3, +5, +7. L'iode ne présente qu'un seul isotope stable, ^{127}I , et 33 isotopes radioactifs (masse atomique comprise entre 110 et 142 mol.g⁻¹) dont 13 sont des produits de fission (Liu et von Gunten, 1988). Dans la nature, l'isotope stable de l'iode, ^{127}I , est le plus abondant, suivi des isotopes radioactifs ^{129}I et ^{131}I .

I.5.1.2. L'iode dans l'environnement

L'iode, le 47^{ème} élément le plus abondant de la croûte terrestre, existe dans tous les compartiments naturels (eau, atmosphère, sol, roche) mais se concentre principalement au sein des océans. L'iode est principalement introduit dans la biosphère par l'intermédiaire du volcanisme puis véhiculé grâce aux processus d'érosion et de sédimentation (Frechou, 2000).

Parmi les six degrés d'oxydation de l'iode, trois formes sont classiquement retrouvées dans les eaux et les sols, comme l'illustre le diagramme de Pourbaix (Figure 12) : l'iode élémentaire (I_2), les iodures (I^-) et les iodates (IO_3^-). Ainsi, dans les océans, l'iode existe principalement sous forme I^- et IO_3^- (Wong, 1991). De même, dans les sols, l'iode se trouve essentiellement sous une forme anionique, à savoir I^- et IO_3^- . En fonction de l'état de saturation en eau, une prédominance de l'une de ces deux espèces peut être remarquée : en

milieu aérobie, la forme la plus oxydée IO_3^- prédomine tandis que dans des conditions moins aérées, plus proche de la saturation en eau, la majorité de l'iode est sous la forme I^- (Behrens, 1985). Dans les eaux souterraines et au sein de formations argileuses profondes, les conditions de potentiel redox et du pH induisent la présence essentiellement d' I^- (Liu et von Gunten, 1988, Glaus *et al.*, 2008)

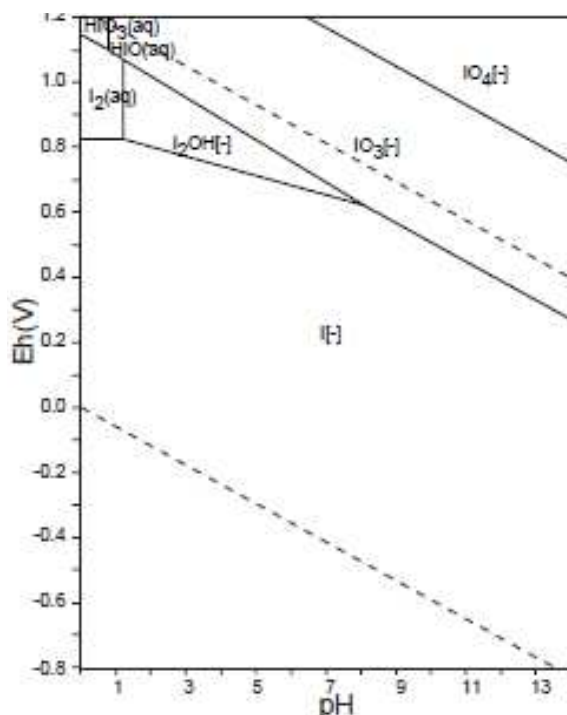


Figure 12 : Diagramme E_h -pH de l'iode à une concentration de $10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu aqueux à une température de 25°C (d'après Takeno, 2005)

I.5.2. Origine de l'iode 129

Les isotopes radioactifs naturels de l'iode sont formés dans la haute atmosphère *via* des réactions de spallation du xénon provoquées par le rayonnement cosmique. La fission spontanée de ^{238}U est une autre source des isotopes radioactifs de l'iode. Néanmoins, du fait des demi-vies courtes (inférieure à 10 jours) de la majorité des isotopes de l'iode, l' ^{129}I , en raison de sa longévité ($t_{1/2}=15,9$ millions d'années), est l'isotope de l'iode le plus contraignant dans le cadre du stockage.

Cet isotope est également produit artificiellement dans des réacteurs nucléaires (par réaction avec l'uranium et le plutonium) et se mesure dans les effluents gazeux ou liquides des usines de re-traitement des combustibles irradiés (Frechou, 2000). Le développement de l'énergie nucléaire civile a contribué à augmenter significativement la production de ce radio-élément produit notamment lors de la fission de ^{235}U . Comme tous les produits de fission générés dans le combustible nucléaire, l'iode 129 persiste dans le combustible irradié jusqu'à son retraitement.

I.5.3. Rétention de l'iode dans les sols et des roches

I.5.3.1. Sorption des iodures sur les minéraux argileux

Il est communément admis qu'en raison de la présence de charges négatives à la surface des argiles, la rétention de l'anion iodure est particulièrement faible. Le Tableau 7 présente une synthèse de nombreuses études de rétention des iodures sur des minéraux argileux. Ces études montrent la faible affinité entre les minéraux argileux et les iodures (Couture et Seitz, 1983 ; Rançon, 1988 ; Ticknor et Cho, 1990 ; Bors *et al.*, 1991 ; Assemi et Erten, 1994 ; Kaplan *et al.*, 2000). Seule l'illite et la chlorite-illite semblent présenter une affinité pour les iodures plus importante que les autres phases argileuses (Assemi et Erten, 1994 ; Kaplan *et al.*, 2000). Néanmoins, une étude plus récente menée par Montavon *et al.* (2009a) indique une absence de sorption des iodures sur l'illite.

Tableau 7 : Compilation de valeurs de coefficient de distribution, K_d , mesurées sur différents minéraux pour les iodures.

Minéral argileux	Référence	Conditions expérimentales	K_d (mL.g ⁻¹)
Kaolinite	Assemi et Erten, 1994	$[I] = 10^{-7}$ mol.L ⁻¹	1,0
	Bors <i>et al.</i> , 1991	$[I] = 10^{-8}$ mol.L ⁻¹	0,6
	Couture et Seitz, 1983	$[I] = 10^{-8}$ mol.L ⁻¹ , pH 7,2	0
	Rançon, 1988	$[I] = 10^{-12}$ mol.L ⁻¹ (1), pH 6,9	4,0
	Ticknor et Cho, 1990	$[I] = 10^{-7}$ mol.L ⁻¹ , pH = 7,5	0
Montmorillonite	Allard <i>et al.</i> , 1980	$[I]_{\max} = 10^{-6}$ mol.L ⁻¹ , pH 8,2	1,0
	Bors <i>et al.</i> , 1991	$[I] = 10^{-8}$ mol.L ⁻¹	0,6
	Kaplan <i>et al.</i> , 2000	$[I] = 10^{-12}$ mol.L ⁻¹ , pH = 8,3	-0,4
Vermiculite	Bors, 1990	$[I] = 10^{-11}$ mol.L ⁻¹ , pH 9,1	3,0
	Kaplan <i>et al.</i> , 2000	$[I] = 10^{-12}$ mol.L ⁻¹ , pH = 8,3	0,6
	Rançon, 1988	$[I] = 10^{-12}$ mol.L ⁻¹ , pH 6,7	3,0
Illite	Kaplan <i>et al.</i> , 2000	$[I] = 10^{-12}$ mol.L ⁻¹ , pH = 8,3	15,1
	Rançon, 1988	$[I] = 10^{-12}$ mol.L ⁻¹ , pH=7,2	2,0
	Montavon <i>et al.</i> , 2009a	$[I] = 10^{-7}$ mol.L ⁻¹ , pH=7	0
Chlorite	Ticknor et Cho, 1990	$[I] = 10^{-7}$ mol.L ⁻¹ , pH = 7,5	0

I.5.3.2. Influence des oxydes et sulfures de fer sur la sorption des iodures

De nombreuses études se sont intéressées à l'adsorption des ions iodures sur les oxydes de fer (Whitehead, 1974 ; Allard *et al.*, 1980 ; Muramatsu *et al.*, 1990 ; Hakem *et al.*, 1996)

Whitehead (1974) a montré que la sorption des iodures sur les oxydes de fer et d'aluminium est rapide et réversible. Ces interactions sont attribuées à la présence de charges

surfiques positives dépendantes du pH. Ainsi, lorsque le pH se rapproche de la neutralité, la quantité d'iode sorbée diminue fortement (Figure 13).

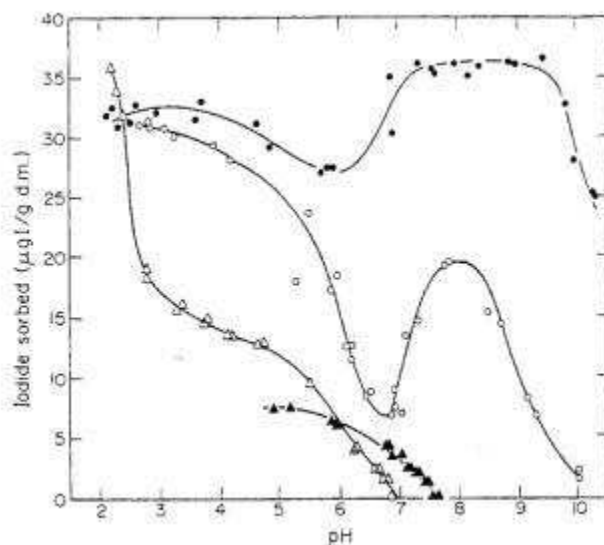


Figure 13 : Sorption de l'iode sur différents composés en fonction du pH : sol (○), compost (●), oxydes de fer (△) et oxydes d'aluminium (▲) (Whitehead, 1974).

Le cas de la pyrite présente un intérêt particulier au vu des résultats divergents donnés dans la littérature. Ainsi, Strickert *et al.* (1980) ont indiqué que la pyrite est l'un des matériaux les plus réactifs vis-à-vis des iodures grâce à sa coprécipitation et son incorporation dans les réseaux cristallins. De même, Huie *et al.* (1988) ont mis en évidence une sorption des iodures par la pyrite. Cependant, plusieurs études indiquent une absence d'impact de la pyrite sur la mobilité des iodures (Holland, 1992 ; Torstenfeld, 1988 ; Fuhrmann *et al.* 1998). Récemment, au travers d'une étude de l'interaction iode/pyrite naturelle, Aimoz *et al.* (2011) ont montré que les iodures se sorbaient uniquement sur les surfaces oxydées de la pyrite.

I.5.3.3. Influence de la matière organique et des micro-organismes

a. La matière organique

Dans les sols, la matière organique est principalement issue de la dégradation de la biomasse (dégradation animale et végétale), du métabolisme des microorganismes et de l'oxydation chimique de composés organiques (Lieser et Steinkopff, 1989). La matière organique se trouve principalement sous la forme de macromolécules organiques polyfonctionnelles : les substances humiques. Les substances humiques sont de trois types : les acides humiques solubles à des pH supérieur à 3,5, les acides fulviques solubles à tout pH et l'humine insoluble.

La matière organique naturelle est considérée dans les sols calcaires comme la phase principale à l'origine de la rétention de l'iode (Whitehead, 1974). En outre, cette rétention augmente avec le degré d'humification de la matière organique.

De nombreuses études ont montré une grande corrélation entre la teneur en iode et la teneur en matière organique dans les sols (Bors *et al.*, 1988 ; Sheppard et Thibault, 1992 ; Yoshida *et al.*, 1998). En outre, des expériences de rétention ont confirmé que l'augmentation de la teneur en matière organique dans les sols était à l'origine d'une plus grande rétention de

l'iode (Fukui *et al.*, 1996 ; Yoshida *et al.*, 1998). La nature de la matière organique influe également sur la rétention de l'iode. Ainsi, d'après Sheppard et Thibault (1992), la proportion d'iode liée à la fraction insoluble de la matière organique, l'humine, est très faible comparée à celle liée aux fractions solubles, les acides humiques et fulviques. De même, Bors *et al.* (1988) ont montré que l'iode est préférentiellement sorbée sur les substances à haut poids moléculaire, insolubles aux pH « naturels » (acides humiques), une faible part étant retenue par les molécules à faible poids moléculaire (acides fulviques) ou par les petits composés organiques.

Des analyses spectroscopiques effectuées notamment par Reiller *et al.* (2006) et Schlegel *et al.* (2006) montrent que la majorité de l'iode est liée à la matière organique par des liaisons covalentes. Les auteurs observent une majorité de liaisons stables iode-cycles aromatiques.

Dans le cas de notre étude, l'influence de la matière organique sera évaluée au moyen d'une comparaison de deux roches qui présentent des teneurs en matière organique (MO) différente : le Toarcien supérieur (MO < 1%) et les Schistes Cartons (MO \approx 6%). La possibilité de purifier nos échantillons de la présence de MO grâce à une oxydation *via* le perchlorate de sodium a été écartée en raison des modifications que cela engendre sur la roche (Bors *et al.* 1994).

b. Les micro-organismes

Les activités microbiennes sont dans de nombreux cas à l'origine d'une augmentation de la rétention de l'iode dans les sols (Bors *et al.*, 1991 ; Bird et Schwartz, 1997 ; Yoshida *et al.*, 1998 ; Muramatsu *et al.*, 2004 ; MacLean *et al.*, 2004). Pour s'affranchir de cette influence, plusieurs méthodes ont été utilisées. Ainsi, afin de réduire, voire d'annuler cette activité microbiologique, sont envisagées des méthodes telles que l'irradiation (Assemi et Erten, 1994 ; Bird et Schwartz, 1997), l'ajout de bactéricides, fongicides (Koch *et al.*, 1989 ; Bird et Schwartz, 1996), ou encore l'exposition prolongée à de hautes températures (Bird et Schwartz, 1997). Néanmoins, la mise en œuvre de l'irradiation ou le chauffage des échantillons peuvent être à l'origine d'une modification de certaines propriétés de la roche (Muramatsu *et al.*, 1990), voire d'une dégradation de certaines phases telles que la matière organique (Assemi et Erten, 1994).

Dans le cas de notre étude, l'existence d'une quantité importante de microorganismes est peu probable dans les roches compactes. En considérant les risques d'artefacts liés à la stérilisation des échantillons de roche, nous avons préféré ne pas modifier les propriétés de la roche tout en gardant à l'esprit la présence éventuelle de population microbiologique. Néanmoins, une attention particulière est portée à l'utilisation de matériel stérile, ou tout du moins nettoyé à l'éthanol avant d'être rincé à l'eau –MilliQ. L'eau Milli-Q utilisée lors de la préparation des solutions synthétiques est stérilisée grâce à la présence d'une lampe UV.

1.5.3.4. Influence de la spéciation sur la rétention de l'iode

La spéciation de l'iode est un point essentiel pour la compréhension du devenir de cet élément en milieu géologique profond. En effet, les iodures s'oxydent rapidement en iodates au contact de l'air (Couture *et al.*, 1983). Les iodates sont de façon générale beaucoup plus réactifs que les iodures vis-à-vis des minéraux argileux (Couture *et al.*, 1983 ; Ticknor et Cho, 1990 ; Nishimaki *et al.*, 1994 ; Xiangke *et al.*, 1999) ou des oxydes de fer (Hakimi, 1996). De

même, Hu *et al.* (2005) ont montré que la rétention des iodates dans les sédiments était bien supérieure à celle des iodures.

Ainsi, dans le cadre de notre étude, une attention particulière sera portée au suivi de la spéciation de l'iode, mais également aux conditions redox de réalisation des expériences afin de limiter l'oxydation des iodures en iodates.

I.5.3.5. Influence de la chimie de la solution

Il apparaît que certains paramètres expérimentaux relatifs à la chimie de la solution peuvent influencer la quantité d'ions iodures sorbés. Dans la littérature, le pH apparaît être un paramètre d'intérêt lors de l'étude de la sorption de l'iode. Ainsi, un pH acide augmente-t-il la sorption de l'iode sur les sites d'échange des argiles et des oxydes (Liu et von Gunten, 1988). La compétition entre l'iode et des anions compétiteurs sur les sites d'échange ou de sorption du substrat est un mécanisme à prendre en considération. Des concentrations en iode supérieures à $10^{-5}/10^{-4}$ mol.L⁻¹ entraînent en effet une diminution importante de la rétention (Assemi et Ertens, 1994 ; Bors *et al.*, 1991 ; Fukui *et al.*, 1996). Des effets de compétition surviennent également avec certains anions pouvant être adsorbés sur les sites (Lieser et Steinkopff, 1989 ; Sheppard *et al.*, 1995), notamment les ions SO₄²⁻, OH⁻ et Cl⁻. Ce dernier nécessite une attention particulière en raison de sa structure très proche de celle de l'iode et de son abondance dans les eaux porales des roches.

I.5.4. Comportement des iodures vis à vis des roches argileuses

I.5.4.1. Rétention des iodures dans les roches argileuses compactes

De nombreuses études se sont intéressées à la rétention des iodures dans les roches argileuses indurées, et ce, au travers d'expériences de rétention de type Batch. Les résultats et conditions expérimentales prévalant lors de ces études sont rappelés dans le Tableau 8. Ainsi, alors que la rétention des iodures est supposée très faible, voire nulle, du fait de leur nature anionique, elle se révèle néanmoins significative.

Tableau 8 : Valeurs de rapport de distribution R_d mesurées pour l'¹²⁵I sur divers échantillons de roche argileuse à l'aide d'expériences de type Batch

Argilites	Références	[I] (mol.L ⁻¹)	Rapport Eau/Roche (mL.g ⁻¹)	R_d (mL.g ⁻¹)
Argilite de Tournemire	Devivier (2003)	10^{-5} à 10^{-2}	5	0,42-0,60
	Wittebroodt (2009)	10^{-5} à 10^{-2}	5	0,10-0,30
OPA	Van Loon <i>et al.</i> (2003a)	n.c.	n.c.	0,04
	Descostes <i>et al.</i> , (2008)	$2,2 \cdot 10^{-6}$	5	26,50
Argilite du COx	Tournassat <i>et al.</i> (2007)	10^{-7} à 10^{-4}	50	0 à 1,40
		$5 \cdot 10^{-8}$	10	25,00
	Bazer-Bachi <i>et al.</i> (2006)	$7 \cdot 10^{-7}$	5	0,42
Argilite de Boda	Mell <i>et al.</i> (2006)	n.c.	20	0,20 à 2,20

La grande variabilité des résultats de rétention des iodures s'explique notamment par la sensibilité de ce phénomène aux conditions expérimentales, comme le suggéraient Bazer-Bachi *et al.* (2006). Ainsi, le rapport Eau/Roche, la préservation de l'anoxie et la granulométrie sont trois paramètres essentiels qui influencent la représentativité des valeurs de R_d . L'augmentation du rapport Eau/Roche ou du diamètre des grains entraînent une diminution de la valeur du R_d (Bazer-Bachi *et al.*, 2006 ; Tournassat *et al.*, 2007). De même, la réalisation en conditions oxydiques des expériences de rétention génère une importante augmentation de la sorption des iodures. L'oxydation de certaines phases minérales des argilites semble en effet être à l'origine de la création de phases néoformées plus réactives vis-à-vis des iodures. En outre, certains auteurs ont mis en évidence une influence de la concentration en iode sur l'amplitude de la rétention : à des concentrations en iode supérieures à 10^{-5} ou 10^{-4} mol.L⁻¹, la rétention n'est plus significative (Bazer-Bachi *et al.*, 2006). Tournassat *et al.* (2007) proposent un modèle d'échange isotopique entre l'iode radioactif des traceurs et l'iode stable contenu initialement dans les argilites du Callovo-Oxfordien (COx). Néanmoins, les expériences de rétention menées sur les argilites de Tournemire où la concentration en iode naturel - $0,75\mu\text{g.g}^{-1}$ (Wittebroodt, 2009) - bien inférieure à celle du COx, a permis à Devivier (2003) et Wittebroodt (2009) de mettre au jour un phénomène de sorption à des concentrations en iodures (10^{-5} mol L⁻¹) où le modèle d'échange isotopique n'était plus valable. En outre, de récents travaux de Claret *et al* (2010), ont montré que la majeure partie de l'iode naturel contenue dans le COx était présente sous une forme inorganique associée aux minéraux carbonatés. Les auteurs montrent ainsi que, du fait de la nature de l'association iode/carbonate, la majorité de l'iode naturel contenue dans la roche n'est plus disponible pour un tel échange isotopique. *In fine*, ces résultats sous-tendent qu'une co-précipitation de l'iode avec les minéraux carbonatés pourrait être une source de la rétention des iodures.

I.5.4.2. Migration des iodures dans les roches argileuses compactes

De nombreuses études de diffusion des iodures au travers de roches argileuses sont présentes dans la littérature. Le tableau 9 récapitule les valeurs des paramètres de diffusion (porosité accessible (ϵ_a) et coefficient de diffusion effectif (D_e)) déterminées pour les iodures ainsi que pour les traceurs anioniques dits non réactifs (Cl^- ou Br^-) et les traceurs de l'eau (HTO) utilisés lors de ces expériences.

Tableau 9 : Valeurs des paramètres de diffusion (ϵ_a et D_e) du tritium (traceur de l'eau), des traceurs anioniques de référence (Br^- , Cl^-) et des iodures au travers de roches argileuses indurées.

Argilites	Références	HTO		Cl^- ou Br^-		I^-	
		ϵ_a (%)	D_e ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	ϵ_a (%)	D_e ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	α (%)	D_e ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
Argilite de Tournemire	Motellier <i>et al.</i> (2006)	10,6-12,2	$2-2,1.10^{-11}$	2,5-5	$2,3-3,0.10^{-12}$	4,5	7.10^{-13}
	Savoye <i>et al.</i> (2006a)	10-13	$1,7-2,7.10^{-11}$	3-5	$1,9-3,3.10^{-12}$	14-25	$8-20.10^{-12}$
	Wittebroodt <i>et al.</i> (2008) In-diff	-	-	3,8-5,5	$3,4-7,4.10^{-12}$	2,8-11	$4,1-7.10^{-12}$
	Wittebroodt <i>et al.</i> (2008) Out-diff	-	-	3,1-5,1	$3,4-7,4.10^{-12}$	0,9-1,7	$2,1-5,1.10^{-12}$
Argilite du COx	Bazer-Bachi <i>et al.</i> (2006)	19-24	$2-2,8.10^{-11}$	6,4	$2,9.10^{-12}$	6,4-14,7	$2,5-4.10^{-12}$
OPA (Benken)	Van Loon <i>et al.</i> (2003b)	13-15	$5,6-6,7.10^{-12}$	3,9-4,4	$7,1-9,1.10^{-13}$	6,3-8,3	$4,5-6,6.10^{-13}$
	Glaus <i>et al.</i> (2008)	-	-	-	-	4	$4,5.10^{-13}$
OPA (Mont Terri)	Van Loon <i>et al.</i> (2003a)	9-11	$1,2-1,5.10^{-11}$	5	$4-5,5.10^{-12}$	7-10	$3,2-4,6.10^{-12}$
	Van Loon <i>et al.</i> (2004a)	18	$5,4.10^{-11}$	-	-	9	$1,3.10^{-11}$
	Wersin <i>et al.</i> (2008)	15	5.10^{-11}	10	3.10^{-11}	8	3.10^{-11}
Boom Clay	De Cannière <i>et al.</i> (1996)	34	$7,48.10^{-11}$	19	$3,2.10^{-11}$	10	$2,4.10^{-11}$

Ces études ont montré des valeurs de paramètre de diffusion du tritium ($D_e(\text{HTO})$ et $\epsilon_a(\text{HTO})$) supérieures à celles des espèces anioniques conservatives. Ces observations mettent en évidence le phénomène d'exclusion anionique. En outre, ces résultats indiquent que les iodures sont également soumis au phénomène d'exclusion anionique. Cependant, des facteurs capacités de roche des ions $^{125}\text{I}^-$ par rapport aux porosités accessibles des ions $^{36}\text{Cl}^-$ peuvent être caractéristiques d'une rétention chimique des ions iodures sur les différentes roches présentées. Ainsi, les différences de porosité apparentes observées permettent d'estimer des valeurs de R_d comprises entre 0,008 et 0,02 mL.g^{-1} dans l'OPA (Van Loon *et al.*, 2003 a), de 0 à 0,15 mL.g^{-1} dans le COx (Bazer-Bachi *et al.*, 2006) et de 0 à 0,02 mL.g^{-1} dans les argilites toarciennes de Tournemire (Wittebroodt *et al.*, 2008). A l'instar des résultats obtenus suite aux expériences de Batch, les résultats des expériences de diffusion indiquent que la rétention des iodures est dépendante de la concentration initiale en iodure (Bazer-Bachi *et al.*, 2006 ; Wittebroodt *et al.*, 2008). Cependant, malgré certaines précautions prises afin de limiter l'oxydation des argilites (préparation des échantillons en boîte à gants sous N_2) et l'oxydation des iodures (présence de thiosulfate), ces expériences se sont déroulées à l'air libre, ce qui pourrait induire un artefact quant aux phénomènes de sorption observés. A notre connaissance, seuls Glaus *et al.* (2008) ont à ce jour effectué un contrôle plus drastique des conditions opératoires en purifiant la source de $^{125}\text{I}^-$ de la présence de $^{125}\text{IO}_3^-$. Suite à cette purification, la sorption des iodures sur l'OPA issue du forage de Benken, observée initialement par Van Loon *et al.* (2003b) avec une source non purifiée, a été infirmée. En outre, grâce à un suivi du devenir des IO_3^- dans l'OPA, Glaus *et al.* (2008) montrent leur

réduction en I^- bien plus rapide dans les Argiles à Opalines que celle observable dans les solutions témoins. Les auteurs expliquent cette réduction par l'existence possible dans l'OPA de compartiments réducteurs.

I.5.4.3. Conclusion sur l'étude bibliographique des iodures dans les roches argileuses

Ces nombreuses études dans les sols et les roches ont montré que le comportement de l'iode dans le milieu naturel était sensible aux conditions expérimentales - atmosphère oxydante ou anoxique (oxydation de la pyrite), minéralogie (présence d'illite et de matière organique), spéciation de l'iode (I^- ou IO_3^-) et déséquilibres calco-carboniques.

Deux objectifs principaux ont donc guidés cette étude : caractériser la migration de l'iode au sein des argilites dans des conditions physico-chimiques les plus proches de celles rencontrées *in situ*, ainsi qu'évaluer l'influence des différents paramètres suspectés comme étant à l'origine de la sorption de l'iode.

Afin de répondre à ces objectifs, un programme expérimental combinant expériences de type batch et expériences en cellules de diffusion, réalisées soit en boîte à gants (BAG) soit sous atmosphère libre, a été élaboré pour déterminer :

- L'effet de l'anoxie
- L'influence de la minéralogie et de la force ionique
- L'effet de la concentration initiale en iodure

Une bonne maîtrise des conditions physico-chimiques sera nécessaire pour comprendre l'influence des artefacts expérimentaux. Ainsi, afin d'éviter l'oxydation des échantillons, une partie des expériences de batch et de diffusion sera réalisée en BAG anoxique, tandis que les expériences chargées d'évaluer l'effet de l'oxydation de la roche sur la rétention des iodures seront amendées par un ajout d'ions thiosulfates $S_2O_3^{2-}$ au fort pouvoir réducteur. Enfin, un suivi des paramètres physico-chimiques permettra d'identifier la présence de biais expérimentaux (alcalinité, anions et cations majeurs, Eh/pH, spéciation de l'iode).

I.6 . Transfert du sélénium dans les sols et les roches

I.6.1. Généralités

I.6.1.1. Le sélénium

Le sélénium, de symbole Se et de numéro atomique 34, est classé dans la famille des chalcogènes, colonne 16 du tableau périodique des éléments. C'est un métalloïde qui est un analogue du soufre, de par ses propriétés chimiques. A l'état naturel, le sélénium est présent sous la forme de 6 isotopes (Tableau 10), dont le ^{80}Se qui en est la forme majoritaire (49,6%). Il faut toutefois noter la présence d'isotopes radioactifs artificiels dont le ^{75}Se ($t_{1/2} = 119,4$ jours), utilisé comme radio-traceur, ainsi que le ^{79}Se , issu du cycle du combustible nucléaire et considéré comme l'un des éléments les plus pénalisants en terme de stockage (*cf* I.4.2).

Tableau 10 : Répartition isotopique du sélénium à l'état naturel

Isotopes	74	76	77	78	80	82
Répartition (%)	0,89	9,37	7,63	23,77	49,61	8,73

I.6.1.2. Les principales spéciations du sélénium dans l'environnement

Dans l'environnement, la spéciation du sélénium se décline sous quatre états de valence : le séléniate (VI), le sélénite (IV), le sélénium élémentaire (0) et le séléniure (-II).

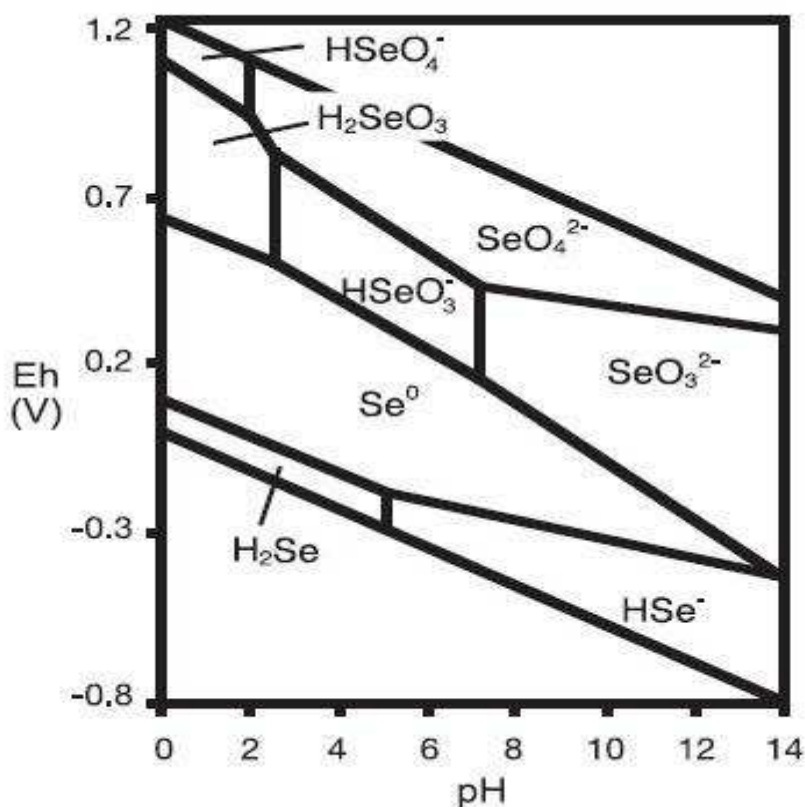


Figure 14 : Diagramme E_h -pH du sélénium à une concentration de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu aqueux à une température de 25°C (d'après Johnson, 2004)

Les oxyanions du sélénium, le séléniate et le sélénite sont des formes inorganiques solubles du sélénium. Ce sont les états d'oxydation les plus communément retrouvés à la surface dans les sols et les eaux. Le diagramme de Pourbaix (Figure 14) illustre le devenir de l'état d'oxydation du sélénium en fonction du potentiel redox et du pH.

I.6.2. Les principales sources du sélénium

I.6.2.1. Le sélénium dans l'environnement

Le sélénium est un élément rare avec une abondance dans la croûte terrestre le situant à la 70^{ème} place parmi les 88 éléments naturellement présents (Reilly, 2006). L'apport de sélénium dans les différents compartiments de l'environnement provient essentiellement d'activités naturelles, telles que l'érosion des roches ou le volcanisme, cependant il peut également avoir une origine anthropique, notamment liée à la combustion des énergies fossiles (Wen 2007).

I.6.2.2. Origine du ⁷⁹Se

Le ⁷⁹Se est un produit de fission de l'²³⁵U (production de 0,04 %). Il est présent dans les déchets nucléaires de haute activité à vie longue provenant du retraitement du combustible nucléaire, ainsi que dans les rejets associés au fonctionnement normal des centrales nucléaires et des usines de retraitement du combustible. En tant qu'isotope à vie longue ($t_{1/2} = 3,95 \times 10^5$ ans d'après Cassette *et al.*, 2007), il est susceptible de perdurer lors du stockage des déchets (Toulhoat, 2002).

Dans le cas d'un stockage en couche géologique profonde, le potentiel réducteur prévalant dans la roche devrait induire la présence de sélénium sous ses formes réduites (Se(0) et Se(-II)). Ainsi, en raison de la faible solubilité de ces formes, la migration du sélénium se trouverait être grandement limitée. Néanmoins, en raison de sensibilité du sélénium aux conditions redox, des perturbations telles que la radiolyse de l'eau pourraient entraîner une oxydation des formes réduites du sélénium en Se(IV) et Se(VI), plus solubles et mobiles. En outre, l'état redox du sélénium au sein des colis de déchets est encore incertain. Ainsi, la présence des oxyanions du sélénium dans les colis serait probable (Grambow, 2008 ; De Cannière *et al.*, 2010). C'est pourquoi seules les espèces les plus mobiles du sélénium, à savoir les sélénites et les sélénates feront l'objet de la présente étude.

I.6.3. Rétention du sélénium dans les sols et les roches

I.6.3.1. Sorption du sélénium sur les minéraux argileux

Peu d'études se sont intéressées aux interactions entre le sélénium et les argiles. De façon générale, il est admis que les minéraux argileux possèdent une capacité de sorption du Se(IV) à de faibles valeurs de pH, de l'ordre de 2-3 (Frost et Griffin, 1977, Bar-Yosef et Meek, 1987 ; Missana *et al.*, 2009).

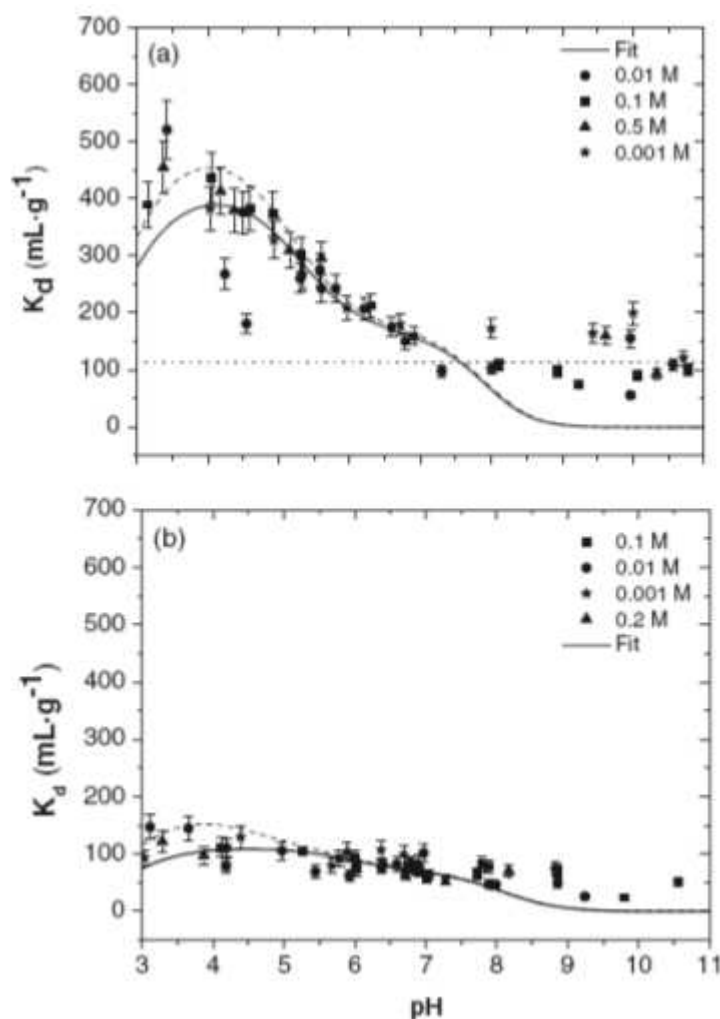


Figure 15 : Isotherme de sorption du sélénium sur : (a) Na-smectite et (b) Na-illite à différente force ionique, pour une concentration initial en sélénium de 4×10^{-10} M (Missana *et al.*, 2009)

Par ailleurs, les capacités de sorption sur la kaolinite et de la montmorillonite sont négligeables pour des valeurs de pH comprises entre 7 et 9 (Frost et Griffin, 1977, Bar-Yosef et Meek, 1987, Montavon *et al.*, 2009b). Cependant, une étude récente de Missana *et al.* (2009) a montré des valeurs de K_d mesurées sur la smectite et l'illite respectivement de 75 et 100 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ pour des pH supérieurs à 8 (Figure 15). Ainsi, la capacité de sorption du Se(IV) par les argiles est plus importante sur la smectite, puis, par ordre décroissant, sur l'illite et la kaolinite (Frost et Griffin, 1977 ; Bar-Yosef et Meek, 1987 ; Missana *et al.*, 2009). Il faut noter que d'un point de vue minéralogique, la montmorillonite et la smectite sont très similaires. Pour des valeurs de pH comprises entre 7 et 9, la différence de comportement du Se(IV) vis-à-vis de ces deux roches nécessiterait donc de plus amples investigations. Montavon *et al.* (2009b) proposent la présence d'un complexe de surface ternaire, où le Se(IV) serait complexé avec les ions Ca^{2+} ou Mg^{2+} avant de se sorber sur la montmorillonite.

I.6.3.2. Influence des oxydes de fer et de la pyrite

La réactivité du Se(IV) vis-à-vis de la pyrite a été étudiée par Bruggeman *et al.* (2005), qui ont mis en évidence un mécanisme de rétention par une adsorption de surface, suivi d'une réduction puis d'une précipitation. En outre, Breynaert *et al.* (2008) ont montré par des analyses μ -XAS (micro-spectroscopie d'absorption des rayons-X) que la spéciation finale du sélénium dépend de la nature du minéral utilisé. Ainsi, en présence de pyrite, c'est le sélénium élémentaire Se(0) qui est le produit final. En présence de troïlite, le Se(0) est un produit intermédiaire, le produit final étant le FeSex. De même, la présence de sidérite est à l'origine de la réduction du Se(IV) sous la forme de Se(0), tandis que la mackinawite et la magnétite réduiraient le sélénium sous un état de valence -II (Scheinost et Charlet, 2008 ; Scheinost *et al.*, 2008). De façon plus générale, ces études ont montré que le Se(IV) se réduisait au contact du Fe(+II). Il faut cependant noter que le rôle du fer et du soufre dans le mécanisme de réduction du Se(IV) demeure incertain. Naveau *et al.* (2007) et Scheinost *et al.* (2008) ont en effet révélé, au moyen d'analyses XPS (spectrométrie photoélectronique X) et XANES (spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X), que la réduction du Se(IV) par la pyrite est concomitante avec l'oxydation du soufre.

Par ailleurs, le Se(VI) ne semble pas se réduire à la surface de la pyrite, et ce, même après une période de contact de 60 jours (Bruggeman *et al.*, 2007). De même, Duc *et al.* (2003) ont montré que la sorption du Se(VI) à la surface des oxydes de fer était bien inférieure à celle du Se(IV).

Des études dans les sols soulignent le comportement moins mobile des sélénites vis-à-vis des sélénates. La rétention plus importante du Se(IV) serait attribuable à la formation de complexes de sphère interne avec les oxydes de manganèse et de fer (Hayes *et al.*, 1987)

De surcroît, Liu *et al.* (2008) ont mis en évidence, au moyen d'analyses XPS et XANES, que le Se(-II) était immobilisé à la surface de la pyrite suite à une réaction de réduction à la surface de ce minéral, ce qui a conduit à la formation de Se(0).

I.6.3.3. Influence de la matière organique

Le sélénium est également susceptible d'interagir avec la matière organique, notamment avec les acides humiques (Séby *et al.*, 1998 ; Yamada *et al.*, 1999 ; Kamei-Ishikawa *et al.*, 2008). Coppin *et al.* (2006) ont identifié la matière organique des sols comme un élément important lors de la rétention des sélénites. Les résultats de cette étude montrent que les acides humiques sont à l'origine de 60% de la rétention du sélénium sur la matière organique, mettant ainsi en évidence l'influence de la nature de la matière organique sur la rétention du sélénium.

Tam *et al.* (1995) ont montré que la présence de matière organique était à l'origine d'une augmentation de la sorption du Se(IV) sur des hydroxides de fer. De même, Bruggeman *et al.* (2005) ont souligné l'augmentation de rétention de Se(IV) sur la pyrite en présence de substances humiques. La présence de cette matière organique permettrait d'augmenter la cinétique de réduction sous la forme de Se(0) en remobilisant du Fe(II). Les auteurs ont aussi identifié des liaisons entre les substances humiques et le Se(IV), sans en déterminer la nature. Bruggeman *et al.* (2007) ont identifié un changement de la spéciation du Se(IV) en sélénium

organique en présence de matière organique. Le sélénium organique serait donc à l'origine de la rétention du Se sur les acides humiques.

En ce qui concerne le Se(VI), aucun mécanisme de sorption lié à des phénomènes abiotiques n'a pu être observé sur les acides humiques seuls (Bruggeman *et al.*, 2007). Cependant, Pezzarossa *et al.* (1999) soulignent le rôle important de la matière organique sur les phénomènes d'adsorption des sélénates qui seraient, dans un premier temps, adsorbés avec le fer et l'aluminium, puis chélatés par les acides humiques.

I.6.3.4. Influence des micro-organismes

La présence des micro-organismes peut être à l'origine d'une modification de la chimie du sélénium, notamment en modifiant l'état d'oxydation de ce dernier. Certaines bactéries peuvent oxyder les formes réduites du sélénium, le Se(0) en Se(IV) et Se(VI) (Dowdle et Oremland, 1998). Néanmoins, ces processus sont rares et peu étudiés. *A contrario*, de nombreuses bactéries peuvent réduire en conditions oxygène et anoxique, le Se(VI) (Ike *et al.*, 2000 ; Herbel, 2000) et le Se(IV) (Switzer Blum *et al.*, 1998 ; Hockin et Gadd, 2003 ; Baesman *et al.*, 2009). La voie biotique semble être le principal mécanisme de la réduction du Se(VI) (Bruggeman *et al.*, 2007).

I.6.4. Comportement du sélénium vis-à-vis des roches argileuses

A notre connaissance, il n'existe que peu de données dans la littérature traitant de la rétention et de la diffusion du sélénium dans les roches argileuses.

I.6.4.1. Rétention du sélénium dans les roches argileuses compactes

Bruggeman *et al.* (2005) ont étudié la sorption du Se(IV) dans les argiles de Boom (Belgique) en fonction de la présence de minéraux argileux, de substances humiques et de sulfures de fer (FeS). Il apparaît que la sorption du Se(IV) à la surface de la pyrite est accentuée en présence d'argiles. Ce comportement est notamment imputable à la présence d'illite. En outre, la présence de substances humiques réduirait la cinétique de réduction du Se(IV) en Se(0) à la surface de FeS₂. Néanmoins, les auteurs font part d'une association entre les substances humiques de l'argile de Boom et le Se(IV).

En outre, lors d'une étude spectroscopique, Breynaert *et al.* (2010) ont montré que suite à une expérience de rétention du Se(IV) sur de l'argile de Boom, le sélénium retenu sur la roche était essentiellement sous un état de valence 0.

I.6.4.2. Diffusion du sélénium dans les roches argileuses compactes

Une expérience d'électro-migration du Se(VI) réalisée par Beauwens *et al.* (2005) au travers des argiles de Boom n'a pas mis en évidence de modification de la spéciation initiale du sélénium, ni de retard dans la diffusion de cet élément. Les affinités du Se(VI) avec les roches argileuses indurées semblent être limitées. Par ailleurs, une expérience de through-

diffusion du Se(IV) réalisé par Descostes *et al.* (2008) au travers du COx montre un comportement singulier de cet élément. Les auteurs soupçonnent notamment une possible oxydation du Se(IV) en Se(VI) en solution, ainsi qu'une réduction du Se(IV) en Se(0) à la surface de la roche. Ils font part de la nécessité de contrôler la spéciation et les conditions redox pour mieux rendre compte du comportement diffusif du Se(IV) dans les roches argileuses.

I.6.4.3. Conclusion sur l'étude bibliographique du sélénium dans les roches argileuses

La synthèse des études sur le devenir du sélénium dans les sols et les roches a permis de mettre au jour le contrôle des conditions redox sur la mobilité de cet élément. Il apparaît ainsi que le Se(IV) serait fortement retenu par les composantes des roches argileuses, telles que les minéraux argileux, la pyrite et les oxydes de fer ou la matière organique. Le Se(VI), en revanche, semble présenter peu d'affinité pour les roches argileuses. Seule la présence de micro-organismes serait susceptible d'être à l'origine d'une réduction de cet élément à la surface de la roche.

Plusieurs objectifs ont donc guidé cette étude : (i) caractériser la migration du Se(IV) et du Se(VI) au sein des argilites, (ii) définir les phases minéralogiques à l'origine de la rétention de ces éléments et (iii) caractériser la nature de la rétention du Se(IV) (état d'oxydation et nature des liaisons).

Afin de répondre à ces objectifs, un programme expérimental en BAG et en atmosphère libre au moyen d'expériences en batch et en cellules de diffusion a été élaboré pour déterminer :

- L'effet de la spéciation initiale du sélénium
- L'influence de la minéralogie et de la force ionique
- L'effet de la concentration
- L'état d'oxydation du sélénium retenu

De même que pour l'étude de l'iode, une bonne maîtrise des conditions physico-chimiques est nécessaire pour caractériser la migration du sélénium. Ainsi, afin d'éviter l'oxydation des échantillons de roche et la modification de l'état redox du sélénium, une partie des expériences de batch et de diffusion sera réalisée en BAG anoxique. Enfin, un suivi des paramètres physico-chimiques permettra d'identifier la présence de biais expérimentaux (alcalinité, anions et cations majeurs, Eh/pH, état d'oxydation du sélénium).

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II.1 . Système Roche-Eau

II.1.1. Échantillons de roches

Lors de cette étude, nous avons choisi des échantillons provenant de deux formations argileuses, les argilites toarciennes de Tournemire et l'Argile à Opalines (OPA) du Mont Terri.

Les échantillons étudiés dans les argilites toarciennes de Tournemire sont issus d'un seul forage vertical descendant de 250 m de profondeur- le forage PH4 - réalisé en décembre 2006. Ce forage traverse l'intégralité des couches toarciennes du massif de Tournemire (Figure 16). Il a donc permis d'étudier la variabilité spatiale des propriétés de migration et de rétention des radionucléides au travers de roches argileuses au regard (i) de la profondeur de la carotte pour l'étude des argilites du Toarcien supérieur ainsi que (ii) du niveau stratigraphique (argilites du Toarcien supérieur et Schistes Cartons du Toarcien Inférieur).

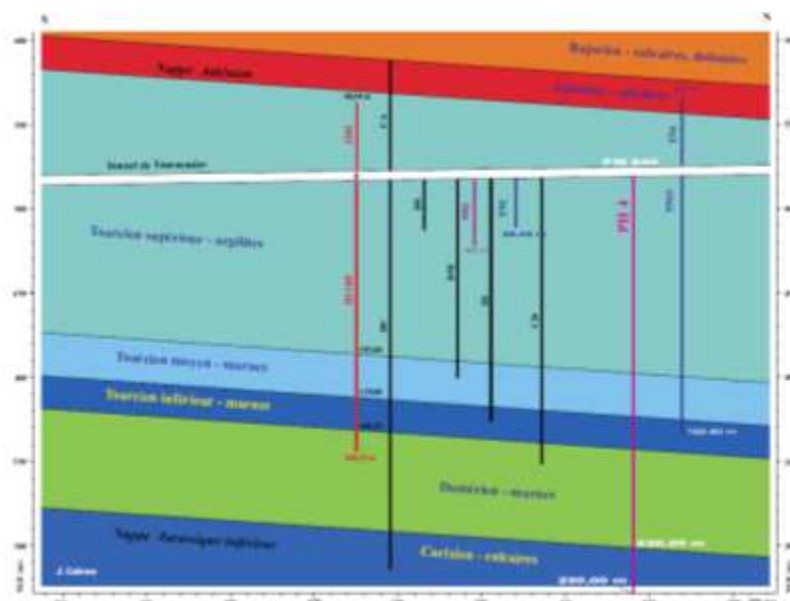


Figure 16 : Localisation du forage PH4 dans la formation argileuse de Tournemire

Quant aux échantillons étudiés dans les Argiles à Opalines du Mont Terri, ils sont issus de deux forages, BDR0 et BDR2, réalisés respectivement en mai 2005 dans la niche DR et en janvier 2007 dans la niche SB (Figure 17). Les forages ont été réalisés en prenant en compte le pendage de la formation argileuse, de façon à ce que l'axe des carottes soit perpendiculaire à la stratigraphie.

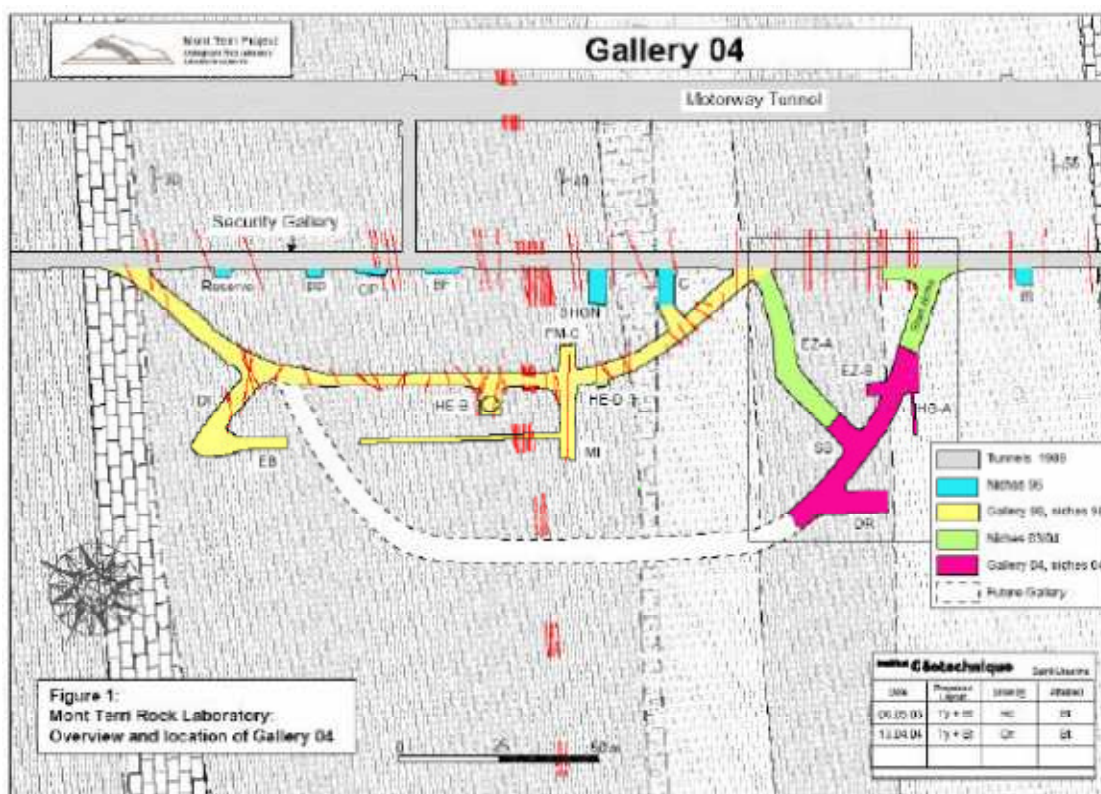


Figure 17 : Localisation des niches SR et DR dans la station expérimentale du Mont-terri

Le choix de ces forages a été guidé par leur proximité avec une expérience de diffusion *in-situ* nommée DR.

Tableau 11 : Origine des échantillons de roches argileuses utilisés lors des différentes expériences. Les profondeurs représentent la distance séparant les échantillons de la tête des forages.

Site	Forage	Profondeur (m)	Through-diffusion	Batches	μ-XAS
Tournemire	PH4	15,76	✓	✓	
	PH4	36,95	✓	✓	
	PH4	37,15	✓	✓	✓
	PH4	149,9	✓	✓	
Mont-Terri	BDR0	4	✓		✓
	BDR2	9	✓	✓	✓

Il a paru essentiel de préserver au mieux les échantillons de l'oxygène, étant donné non seulement les potentiels fortement réducteurs trouvés au sein des formations géologiques de Tournemire et du Mont-Terri mais également l'importance du potentiel redox vis-à-vis de la spéciation de l'iode et du sélénium. Ainsi, suite à la réalisation des forages, les carottes ont été enrobées dans de la résine époxy Sikafloor-156 (Sika, Suisse). Toutes les carottes ont été ensuite découpées en BAG sous flux de N₂ (Figure 18). La majorité des expériences a été préparée dans des BAG anoxique sous flux de N₂ puis réalisée dans une BAG dont l'atmosphère tend à reproduire les conditions physico-chimiques rencontrées *in situ* (un

mélange N_2/CO_2 respectivement de 99,6% et 0,4%) (voir ci-dessous pour plus de détails). En revanche, la préparation et la réalisation des expériences conduites afin d'étudier l'impact de l'oxydation de la roche sur la migration de l'iode et du sélénium ont été effectuées à l'air libre.



Figure 18 : Photo de la carotte 3715 (forage PH4) lors de sa découpe à la scie à fil en boîte à gants anoxique.

II.1.2. Solutions synthétiques

Les compositions des eaux synthétiques ont été choisies avec attention dans le but de palier toute perturbation de nos échantillons de roches. La composition chimique des eaux a été calculée avec le logiciel géochimique Phreeq-C afin que l'équilibre entre la calcite et la pression de CO_2 ($P^{\circ}_{CO_2}$) considérée soit atteint, et ce, dans les deux conditions expérimentales mises en place ; à savoir en BAG avec une $P^{\circ}_{CO_2}$ de $10^{-2,4}$ atm, et à l'air libre avec une $P^{\circ}_{CO_2}$ atmosphérique. Nous nous sommes appuyés sur les conclusions de Savoye *et al.* (2006b) et de Beaucaire *et al.* (2008) pour déterminer les compositions des eaux synthétiques des argilites de Tournemire, en utilisant notamment le formalisme d'échange d'ions pour recalculer les concentrations en cations majeurs. Nous avons recalculé la composition des eaux porales de l'OPA d'après les modélisations de Pearson et Weber (2005) afin de respecter la $P^{\circ}_{CO_2}$ ainsi que les rapports eau/roche choisis lors de nos expériences. En outre, nous avons recalculé une eau synthétique pour le Toarcien supérieur d'après la composition de l'eau porale de l'OPA, mais à l'équilibre avec la minéralogie et les cations échangeables de la formation de Tournemire. Cette eau est appelée TRNM=FI OPA.

Le calcul précis de cet équilibre calco-carbonique est nécessaire afin d'éviter une co-précipitation des I avec les carbonates en conditions anoxiques (Tableau 12) et oxique (Tableau 13). Ainsi, un bullage avec N_2/CO_2 a été effectué pour atteindre l'équilibre en CO_2 de la boîte à gant et garantir au mieux l'état réducteur de l'eau. Les solutions d'eau synthétiques oxiques n'ont pas été dégazées et sont considérées comme à l'équilibre avec l'atmosphère, soit une concentration en O_2 dissous de 10 mg.L^{-1} et une $P^{\circ}_{CO_2}$ de $10^{-3,5}$ atm.

Tableau 12 : Composition des solutions synthétiques utilisées lors des expériences en anoxie

	OPA	TRNM FI=OPA	TRNM	Schistes Cartons
	mmol.L ⁻¹	mmol.L ⁻¹	mmol.L ⁻¹	mmol.L ⁻¹
Na⁺	145,70	143,54	11,88	17,1,
K⁺	3,70	3,40	0,35	0,3
Ca⁺⁺	10,84	11,81	0,65	0,53
Mg⁺⁺	8,54	9,34	0,53	0,43
Sr⁺⁺	0,52	-	-	-
Cl⁻	170,00	170,00	10,00	14,00
SO₄⁻	8,80	8,80	0,22	0,22
HCO₃⁻	1,80	1,80	4,15	5,08
P° CO ₂	10 ^{-2,4} atm	10 ^{-2,4} atm	10 ^{-2,4} atm	10 ^{-2,4} atm
pH attendu	7,3	7,3	7,8	7,9

Par ailleurs, lors des études de rétention et de diffusion des iodures en conditions oxydiques, nous avons ajouté un tampon redox - les ions thiosulfates (S₂O₃²⁻) à une concentration de 10⁻³ mol.L⁻¹, afin de garantir un état réducteur et de limiter ainsi une oxydation des iodures (Bazer-Bachi *et al.*, 2006 ; Descostes *et al.*, 2008).

Tableau 13 : Composition des solutions synthétiques utilisées lors des expériences à l'air

	OPA O2	TRNM FI=OPA O2	TRNM O2	Schistes Cartons-O ₂
	mmol.L ⁻¹	mmol.L ⁻¹	mmol.L ⁻¹	mmol.L ⁻¹
Na⁺	144,30	141,72	11,080	15,6
K⁺	3,55	3,20	0,230	0,2
Ca⁺⁺	10,43	11,60	0,265	0,22
Mg⁺⁺	8,46	9,37	0,225	0,19
Sr⁺⁺	0,52	-	-	-
Cl⁻	170,00	170,00	10,000	14
SO₄⁻	8,80	8,80	0,220	0,22
HCO₃⁻	0,61	0,58	1,850	2,16
P° CO ₂	10 ^{-3,5} atm	10 ^{-3,5} atm	10 ^{-3,5} atm	10 ^{-3,5} atm
pH attendu	7,8	7,8	8,4	8,5

En outre, plusieurs études ont révélé qu'une augmentation de la force ionique des eaux porales des roches argileuses entraînait une augmentation significative des valeurs de coefficient de diffusion effectif (D_e) des anions (Leroy, 2005 ; Wittebroodt, 2009). Ce phénomène est lié à la nature de la double couche électrique : une augmentation de la force ionique implique plus de cation disponible pour compenser la charge négative de surface des minéraux argileux, ce qui a pour effet de diminuer l'épaisseur de la double couche. Par conséquent, la porosité accessible aux anions augmente. Dans le cadre d'une inter-comparaison entre les résultats obtenus sur Tournemire et l'OPA, une solution d'eau

synthétique a été calculée pour les échantillons d'argilites de Tournemire afin d'approcher la composition de l'eau de l'OPA (FI = 0,2 mol.L⁻¹). En outre, Wittebroodt *et al.* (soumis) ont montré qu'une augmentation de la force ionique dans les argilites de Tournemire était à l'origine d'une augmentation de la valeur des D_e des Cl⁻ par un facteur deux. En effet, la valeur des D_e passe de 1,4-1,5x10⁻¹² m².s⁻¹ à 2,9-3,3x10⁻¹² m².s⁻¹. Néanmoins, les auteurs n'observent aucune augmentation significative de la porosité accessible. Ils associent cette observation à une modification de la constrictivité.

De façon à explorer l'effet de la force ionique des solutions synthétiques sur le comportement diffusif des anions dans les argilites de Tournemire, nous avons donc ajusté, à l'aide d'un sel de NaCl la force ionique (FI) de l'eau de Tournemire afin d'obtenir des forces ioniques de 0,05 mol.L⁻¹ (TRNM 3) et 0,1 mol.L⁻¹ (TRNM 4).

Tableau 14 : Composition des solutions synthétiques forte force ionique

	TRNM 3	TRNM 4
	mmol.L ⁻¹	mmol.L ⁻¹
Na⁺	45	95
K⁺	0,35	0,35
Ca⁺⁺	0,65	0,65
Mg⁺⁺	0,53	0,53
Sr⁺⁺	-	-
Cl⁻	34	84
SO₄²⁻	0,22	0,22
HCO₃⁻	4,15	4,15
P° CO ₂	10 ^{-2,4} atm	10 ^{-2,4} atm
pH attendu	7,75	7,75

Nous avons réalisé la préparation de ces solutions synthétiques par ajout de sels de qualité analytique dans de l'eau déionisée (18,2 MΩ.cm⁻¹).

II.2 . Expériences en réacteur fermé de type batch

Afin d'évaluer la rétention du sélénium et de l'iode sur l'argilite de Tournemire et l'OPA, nous avons appliqué la méthode de type batch. Les objectifs de ces expériences sont de définir les influences (i) des concentrations initiales en traceur, (ii) de la minéralogie, (iii) de la composition de l'eau synthétique et (iv) des conditions redox (anoxie/oxie) sur les affinités entre l'élément d'intérêt et la roche. Cette partie présente successivement le principe général de ces études, les protocoles des expériences et des analyses, ainsi que le programme expérimental.

II.2.1.Détermination du coefficient de distribution

Cette méthode permet d'évaluer la rétention des éléments d'intérêt par la détermination d'un coefficient de distribution (K_d) ou d'un rapport de distribution (R_d) entre la roche et la solution. Ce coefficient est calculé par le rapport des concentrations de l'élément cible fixé sur le solide (C_s) et de l'élément cible en solution (C_l), tel que :

$$K_d = \frac{C_{(s)}}{C_{(l)}} \quad (15)$$

Avec

K_d : coefficient de distribution ($m^3.kg^{-1}$)

C_s : quantité de l'élément cible fixée sur l'échantillon ($mol.kg^{-1}_{roche}$)

C_l : concentration de l'élément cible en solution ($mol.m^{-3}$)

Lors des expériences de batch, la valeur de K_d est calculée à partir de C_l ainsi que de la concentration initiale en élément cible C_0 . Dans ce cadre, l'usage de molécules marquées permet de déterminer les valeurs de K_d à partir des activités en lieu et place des concentrations.

$$K_d = \frac{A_0 - A}{A} \times \frac{E}{R} \quad (16)$$

Avec

A_0 : activité initiale du radionucléide injecté ($Bq.m^{-3}$)

A : activité du radionucléide en solution à l'équilibre ($Bq.m^{-3}$)

E : volume de solution (m^3)

R : masse d'échantillon solide (kg)

II.2.2.Protocole expérimental

II.2.2.1.Préparation et mise à l'équilibre des expériences en batch

Les échantillons d'argilite sélectionnés sont broyés finement à l'aide d'un broyeur à couteaux et d'un mortier. L'échantillon, sous forme pulvérulente, est ensuite tamisé à une granulométrie inférieure à 100 μm . Nous avons choisi cette granulométrie car une granulométrie plus grossière entraîne de possibles variations de porosité, de teneur en eau ou de composition minéralogique des échantillons de roches, et par conséquent un manque de représentativité des résultats (Descostes et Tevissen, 2004). D'autre part, il est possible que le broyage de la roche en trop fines particules mette en contact l'iode avec des sites d'échange non accessibles dans un échantillon sous forme compacte. Cela entraînerait alors une sur-estimation de la capacité de fixation de la roche par rapport aux conditions *in situ* (Devivier, 2003 ; Descostes et Tevissen, 2004).

Les échantillons de roches sont ensuite mis au contact des eaux synthétiques appropriées dans des tubes de centrifugation de 10 ml (Nalgène PC 3118-0010, USA) ou 30 ml (Nalgène PC 3118-0030, USA). Lors des expériences en BAG N_2/CO_2 , l'étanchéité des tubes est garantie par des bouchons avec des joints en silicone. Les tubes sont conservés dans

la BAG et l'agitation est assurée par une table à agitation. La chaîne anoxique est ainsi parfaitement préservée. En revanche, lors des expériences à l'air libre, les tubes ne sont pas pourvus de joints. L'agitation est alors assurée dans un turbulatur.

Un rapport Eau / Roche suffisamment élevé a été choisi pour permettre une dispersion des particules en solution suffisante. Ainsi, tous les sites sont disponibles à la sorption. Dans le même temps, ce rapport Eau / Roche doit être assez faible pour ne pas trop s'écarter des conditions *in-situ*, et permettre malgré tout l'extraction d'un volume suffisant de solution après centrifugation (Descostes et Tevissen, 2004). Nous avons donc choisi des rapports Eau / Roche compris entre 2 et 20 mL/g.

Toutes ces opérations sont effectuées par pesée à l'aide d'une balance placée dans la boîte à gants (précision 0,01g) (Metrohm, Suisse).

La première étape lors de ces études de batch consiste à mettre à l'équilibre la roche et l'eau synthétique afin que, d'une part, aucun processus géochimique ne puisse venir perturber les expériences de rétention et que, d'autre part, que le système Eau / Roche soit représentatif des conditions *in-situ* – ou, tout du moins, comparable aux expériences de through-diffusion.

Cette phase d'équilibration se fonde sur les travaux réalisés précédemment par Descostes et Tevissen (2004) qui préconisent plusieurs rinçages des batchs afin d'imposer la chimie de l'eau adéquate (préalablement déterminée au moyen de Phreeq-c). Dans un premier temps, une période de 72 heures d'agitation avec une mise en contact de l'eau permet d'atteindre un équilibre où les éléments détritiques sont dissous. Ensuite, en fonction du ratio Eau / Roche, un rinçage de la solution synthétique toutes les 24 heures est réalisé. Plus le ratio Eau / Roche est faible, plus le nombre de rinçage augmente. Ainsi, pour un ratio $E/R = 2 \text{ mL.g}^{-1}$ cinq rinçages sont nécessaires, pour un ratio $E/R = 5 \text{ mL.g}^{-1}$, quatre rinçages sont requis et pour un ratio $E/R = 20 \text{ mL.g}^{-1}$, un seul rinçage suffit (Descostes et Tevissen, 2004). Avant chaque rinçage, une ultracentrifugation de 45 minutes à $30\,000 \text{ tr.min}^{-1}$ est nécessaire afin de d'échantillonner la solution d'eau synthétique sans prélever de roche.

II.2.2.2. Expériences de sorption

A la fin de la période d'équilibration, nous avons procédé à l'ajout des traceurs, puis remis les expériences batch en agitation. Nous avons d'abord étudié la cinétique de sorption de l'iode et du sélénium afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre élément sorbé sur la roche / élément en solution. Cette période a duré entre 2 et 6 mois en fonction de la roche étudiée, mais surtout de l'élément considéré. Lors de chaque échantillonnage, il nous faut procéder à une centrifugation préalable ($30\,000 \text{ tr.min}^{-1}$ durant 45 minutes). Les volumes prélevés varient entre 50 µl et 150 µl en fonction du ratio E/R, de l'élément considéré ainsi que de l'activité mise en jeu. Tous les prélèvements sont effectués par pesée de façon à s'affranchir des incertitudes liées au pipetage. Lorsque l'équilibre de sorption est atteint, les batch sont centrifugés avant d'être filtrés à 0,20 µm par des filtres Wheaton.

Nous réalisons les mesures des activités des radiotraceurs par compteur gamma (compteur gamma wizard). La décroissance radioactive est prise en compte lors du traitement des résultats. La Figure 19 illustre les différentes étapes relatives au déroulement d'une expérience en batch.

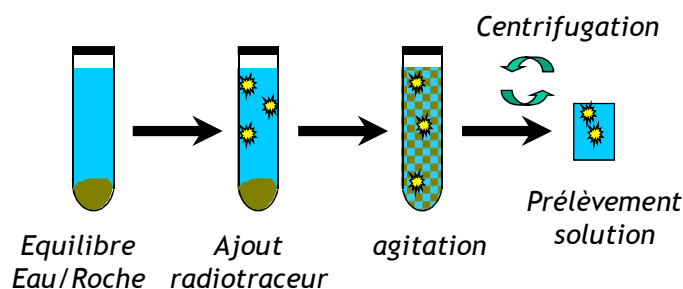


Figure 19 : Représentation schématique des expériences en batch.

II.2.2.3. Expériences de désorption

Afin de tester la réversibilité de la rétention de l'iode et du sélénium, nous avons mis en place des expériences de désorption. Ainsi, à la fin de la période de sorption, le tube est centrifugé pour remplacer la solution active par une eau synthétique sans traceur. De même que pour les expériences de sorption, nous avons étudié la cinétique et les isothermes de désorption.

II.2.2.4. Programme expérimental

Les objectifs de l'étude de la rétention de l'iode et du sélénium sont les suivants :

- Caractériser les interactions chimiques des espèces anioniques de l'iode et du sélénium avec l'argilite de Tournemire ainsi qu'avec l'OPA du Mont Terri ;
- Examiner plusieurs paramètres expérimentaux suspectés d'avoir une influence dans les processus de rétention, tels que la concentration initiale, la force ionique, l'état d'oxydation, la composition minéralogique ou la proportion en matière organique naturelle.

Afin de répondre à ces problématiques, une démarche expérimentale propre à chaque élément a été mise en place.

a. Iode

On a réalisé plusieurs séries de batch en conditions oxiques et anoxiques (Tableau 15). Les séries 1 à 4 représentent les expériences de batch effectuées à l'air libre tandis que les séries 5 à 8 représentent les expériences de batch effectuées en BAG anoxique. La série 1 est consacrée à l'étude conjointe de la cinétique de sorption et du rapport E/R. Les séries 2 à 4 ont pour objectif de déterminer les isothermes de sorption des iodures dans des roches argileuses en conditions oxiques. Les séries 2 et 3 s'intéressent respectivement à la sorption de l'iode dans les argilites du Toarcien supérieur et l'OPA. La série 4 est dédiée à l'évaluation de l'influence de la matière organique naturelle par l'étude de la rétention de l'iode sur une roche riche en Matières Organiques Naturelles (MON), les Schistes Cartons. Enfin, la série 5 permet d'évaluer l'influence de la composition de l'eau porale sur la rétention des iodures, grâce à une augmentation par un facteur dix de la force ionique de l'eau porale de Tournemire.

Les séries 6 à 8 ont pour objectif de déterminer les isothermes de sorption des iodures dans des roches argileuses en conditions anoxiques. Les séries 6 et 7 s'intéressent

respectivement à la sorption des iodures dans les argilites du Toarcien supérieur et l'OPA. La série 8 s'intéresse à l'influence de la matière organique naturelle dans la rétention des iodures via des expériences batch réalisées sur des échantillons de Schistes Cartons.

Tableau 15 : programme expérimental pour les expériences de batch sur l'iode

Série	Rapport E/R (mL.g ⁻¹)	[I ⁻] _{ini} (mol.L ⁻¹)	Quantité d'échantillons	Solution synthétique
Série n°1 (TRNM)	2	De 10 ⁻³ à 10 ⁻⁶	4	TRNM O ₂
	5	De 10 ⁻³ à 10 ⁻⁶	4	TRNM O ₂
	10	De 10 ⁻³ à 10 ⁻⁶	4	TRNM O ₂
Série n°2 (TRNM)	5	De 10 ⁻³ à 10 ⁻⁸	12	TRNM O ₂
Série n°3 (OPA)	5	De 10 ⁻³ à 10 ⁻⁸	12	OPA O ₂
Série n°4 (SC)	5	De 10 ⁻³ à 10 ⁻⁸	12	SC O ₂
Série n°5° (TRNM FI=OPA)	4	De 10 ⁻³ à 10 ⁻⁸	12	TRNM FI=OPA O ₂
Série n°6 (TRNM)	4	De 10 ⁻⁴ à 10 ⁻⁷	8	TRNM N ₂ /CO ₂
Série n°7 (OPA)	4	De 10 ⁻⁴ à 10 ⁻⁷	8	OPA N ₂ /CO ₂
Série n°8 (SC)	4	De 10 ⁻⁴ à 10 ⁻⁷	8	SC N ₂ /CO ₂

b. Sélénium

Les séries de batch destinées à étudier les interactions entre le sélénium et les roches argileuses sont présentées dans le Tableau 16. La série 9 est consacrée à l'étude de la cinétique de sorption sur l'OPA et sur les argilites de Tournemire en conditions anoxiques.

Les séries 10 à 15 ont pour objectif de déterminer les isothermes de sorption du sélénium (SeIV) et Se(VI)) dans des roches argileuses en conditions anoxiques. Les séries 10 et 11 s'intéressent respectivement à la sorption des sélénites dans les argilites du Toarcien supérieur et l'OPA. La série 12 s'intéresse à l'influence de la matière organique naturelle des Schistes Cartons. La série 13 est dédiée à l'influence de la force ionique dans le Toarcien supérieur. Les séries 14 et 15 s'intéressent respectivement à la sorption des sélénates dans les argilites du Toarcien supérieur et l'OPA. Enfin, la série 16 est réalisée en conditions oxygènes afin de déterminer l'influence de l'oxydation de l'OPA sur la rétention du Se(IV).

Tableau 16 : Programme expérimental pour les expériences de batch sur le sélénium

Série	Rapport E/R (mL.g ⁻¹)	Spéciation	[Se] _{ini} (mol.L ⁻¹)	Quantité d'échantillons	Solutions synthétiques
Série n°9	5	Se(IV)	1.10 ⁻³ et 1.10 ⁻⁶	2	TRNM N ₂ /CO ₂
(TRNM et OPA)	5	Se(IV)	1.10 ⁻³ et 1.10 ⁻⁶	2	OPA N ₂ /CO ₂
Série n°10 (TRNM)	20	Se(IV)	5.10 ⁻⁴ à 1.10 ⁻⁸	18	TRNM N ₂ /CO ₂
Série n°11 (OPA)	20	Se(IV)	5.10 ⁻⁴ à 1.10 ⁻⁸	16	OPA N ₂ /CO ₂
Série n°12 (SC)	20	Se(IV)	5.10 ⁻⁴ à 1.10 ⁻⁷	14	SC N ₂ /CO ₂
Série n°13 (TRNM FI=OPA)	20	Se(IV)	5.10 ⁻⁴ à 1.10 ⁻⁷	14	TRNM FI=OPA N ₂ /CO ₂
Série n°14 (TRNM)	5	Se(VI)	1.10 ⁻⁴ à 1.10 ⁻⁸	6	TRNM N ₂ /CO ₂
Série n°15 (OPA)	5	Se(VI)	1.10 ⁻⁴ à 1.10 ⁻⁸	6	OPA N ₂ /CO ₂
Série n°16 (OPA)	20	Se(IV)	1.10 ⁻⁴ à 1.10 ⁻⁸	6	OPA O ₂

II.3 . Expériences de through-diffusion

De nombreuses études ont eu recours aux expériences en cellule de through- diffusion – ou diffusion-à-travers - pour estimer les paramètres de diffusion de soluté au sein de roches argileuses. Ainsi, plusieurs séries d'expériences de through-diffusion ont été réalisées au cours de cette étude dans le but (i) d'acquérir des valeurs de paramètre de diffusion de différents traceurs d'intérêt et (ii) de compléter les résultats de rétention acquis lors des nos études en batch.

II.3.1.Principe des expériences de through-diffusion

Les cellules de through-diffusion permettent d'étudier la migration d'un radioélément au travers d'un échantillon placé entre un réservoir amont contenant des traceurs et un réservoir aval n'en contenant pas. Le suivi régulier des concentrations en radiotraceurs dans les réservoirs amont et aval permet d'accéder aux flux et, par ajustement avec des modèles numériques ou analytiques, de déterminer les valeurs des paramètres de diffusion (ϵ_a ; α ; D_e) des éléments d'intérêt.

II.3.2. Dispositif et protocole expérimental

II.3.2.1. Dispositif expérimental

La cellule de type through-diffusion est composée de deux réservoirs (amont et aval, présentant respectivement des volumes de 175 et 130 mL) en PPH (polypropylène homopolymère), d'un porte-échantillon en PPH, de deux grilles de maintien en PPH ou de plaques trouées en Peek ou de frittés en acier et de deux ports de prélèvement (Figure 20).

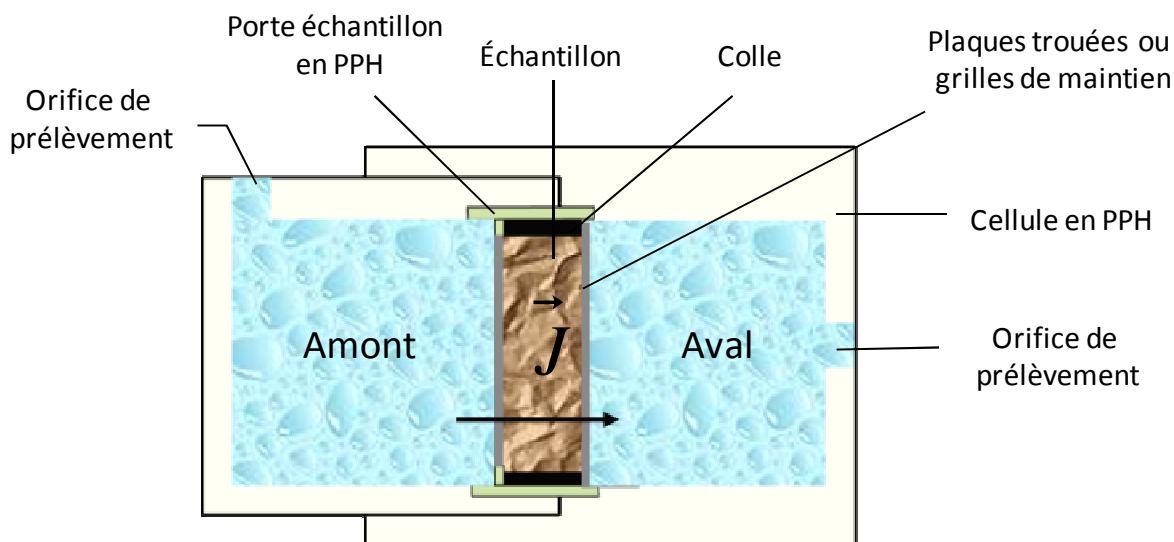


Figure 20 : Représentation schématique d'une cellule de through-diffusion

L'échantillon est assemblé au porte-échantillon par collage (Sikadur 30, Sika, Suisse). Deux joints plats assurent l'étanchéité entre les réservoirs et le porte-échantillon ; la cellule est quant à elle maintenue par vissage. En raison de la sensibilité aux conditions redox de l'iode et du sélénium, nous avons préféré aux frittés métalliques, traditionnellement utilisés lors des études de through-diffusion, des grilles en polypropylène ou des plaques trouées en Peek. Les résultats obtenus par Motellier *et al.* (2006) ont montré que l'utilisation de frittés ou de grilles n'influençaient nullement les paramètres diffusifs déterminés lors d'expériences de through-diffusion sur l'argilite de Tournemire. Ainsi, l'utilisation de grilles en polypropylène pour maintenir l'échantillon est rendue possible grâce à la bonne tenue mécanique de l'argilite de Tournemire. En revanche, pour maintenir les échantillons d'OPA, nous avons utilisé deux plaques trouées en Peek en lieu et place des grilles de maintien. Ce choix est dicté par le comportement plus gonflant de cette argile qui nécessite d'appliquer une contrainte mécanique supérieure à celle permise par les grilles de maintien. Néanmoins, une expérience de through-diffusion a été réalisée dans l'OPA avec des frittés en inox pour comparaison.

II.3.2.2. Préparation d'une cellule de through-diffusion

a. Découpe des échantillons

Afin de préserver les échantillons d'argilite du processus d'oxydation, les carottes ont été immédiatement enrésinées suite au forage. Les échantillons ont été découpés à la scie à fil dans une BAG préalablement inertée par balayage d'azote pour garantir les conditions d'anoxie.

Dans un premier temps, nous avons découpé les carottes enrésinées en tranches de 5 à 10 mm d'épaisseur. Chaque tranche a ensuite été découpée sous forme de disque de 35 mm de diamètre : nous avons veillé à éviter la bordure externe des carottes, probablement oxydée lors du forage, et à minimiser la présence de fossile ou d'hétérogénéités minéralogiques.

b. Nettoyage des cellules

Les cellules ont été minutieusement nettoyées avant leur utilisation pour limiter les pollutions chimiques ou microbiologiques. Les cellules ont été plongées dans une solution HNO_3 (1%) soumise à des ultrasons pendant 30 minutes, avant d'être rincées à l'eau milliQ. Finalement, un rinçage à l'éthanol, suivi d'un abondant rinçage à l'eau milli-Q, a permis de minimiser l'influence des micro-organismes.

c. Collage des échantillons

L'échantillon, maintenu entre les deux grilles de maintien, est collé au porte-échantillon à l'aide d'une colle époxy (colle SIKADUR, Sika, Suisse), puis séché pendant une période de 48 h. Cette opération est réalisée en BAG anoxique.

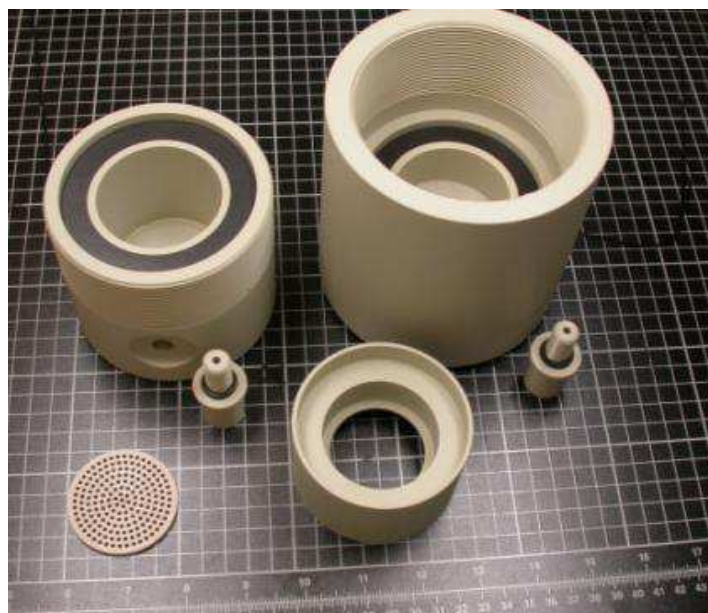


Figure 21 : Photo des éléments d'une cellule de through-diffusion

II.3.2.3. Expérience de diffusion

a. Phase de mise à l'équilibre

Nous avons rempli les cellules de diffusion avec les solutions synthétiques choisies en fonction de l'échantillon et des conditions d'oxydation. Les cellules sont ensuite placées en BAG ou en sorbonne pour une période minimale de six semaines. Cette période permet en effet qu'au sein de chaque cellule, l'équilibre chimique et la re-saturation hydrique soient atteints (Van Loon *et al.*, 2003a ; Wittebroodt *et al.*, soumis)

b. Phase de through-diffusion

A la fin de la phase de mise à l'équilibre, les compartiments amont et aval sont vidangés de leur solution ; le compartiment amont est ensuite rempli avec une solution synthétique ayant la même composition chimique que celle obtenue au terme de la phase de mise à l'équilibre (eau test) et étant marquée par deux traceurs radioactifs, HTO et $^{36}\text{Cl}^-$, tandis que le compartiment aval est rempli avec l'eau test non marquée. Cette première phase de traçage a pour fin de déterminer le comportement diffusif d'un traceur de l'eau et celui d'un traceur anionique ne se sorbant pas à travers un échantillon de roche argileuse. Suite à ce premier traçage, nous effectuons une phase d'out-diffusion afin de rincer l'échantillon de la présence des traceurs. Cette phase d'out-diffusion précède la seconde phase de traçage.

Une seconde phase de traçage est effectuée en marquant le réservoir amont à l'aide d' ^{125}I ($t_{1/2 \text{ vie}} = 59,9$ jours) ou de $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ et/ou $^{75}\text{Se}(\text{VI})$ ($t_{1/2 \text{ vie}} = 119,9$ jours). Le $^{36}\text{Cl}^-$ étant considéré comme un traceur conservatif, la comparaison entre le comportement diffusif de l' ^{125}I ou du ^{75}Se (Se(IV) et/ou Se(VI)) avec celui du $^{36}\text{Cl}^-$ nous permet de mettre en évidence la présence ou l'absence de rétention.

L'évolution des activités dans les compartiments amont et aval est suivie au moyen d'un échantillonnage fréquent. Le volume prélevé dans le réservoir amont varie de 0,1 à 0,15 mL. Le volume prélevé dans le réservoir aval est de 1 mL pour HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ et varie entre 3 et 10 mL pour le ^{75}Se (Se(IV) et/ou Se(VI)) et l' ^{125}I .

La mesure des activités des échantillons de HTO et de $^{36}\text{Cl}^-$ est réalisée par scintillation liquide (PACKARD 2500, USA), tandis que les analyses du ^{75}Se (Se(IV) et/ou Se(VI)) et de l' ^{125}I sont réalisées par compteur gamma (WIZARD, Perkin-Elmer, USA)

c. Phase d'Out-diffusion

A la fin des phases de through-diffusion, nous avons sélectionné certaines cellules dans le but d'étudier la sortie par diffusion des ions iodures ou des oxyanions du sélénium contenus dans la roche. Le protocole suivi est inspiré de Van Loon *et al.* (2003b). Nous étudions ainsi les propriétés de diffusion mais aussi la réversibilité de sorption de cet élément.

Suite aux expériences de through-diffusion de l'iode et du sélénium, les compartiments amont et aval sont rincés rapidement pour évacuer l'activité résiduelle contenue dans les réservoirs et sur les plaques trouées (ou grilles en PPH), sans pour autant débiter la phase d'out-diffusion du traceur contenu dans la roche. Puis une solution synthétique d'eau porale sans traceur est ajoutée dans les réservoirs amont et aval. L'évolution des activités dans les

compartiments amont et aval est suivie au moyen d'un échantillonnage régulier. Il faut noter que seulement certaines cellules marquées à l' ^{125}I ou au ^{75}Se ont été sélectionnées dans le cadre de cette expérience.

d. Profil de diffusion

Nous avons sélectionné certaines cellules marquées avec du Se(IV) dans le but d'étudier le profil de diffusion du sélénium dans la roche. L'analyse du profil de diffusion du Se(IV) s'est avérée nécessaire en raison de l'importante rétention de cet élément sur les roches argileuses.

Le protocole suivi est inspiré de la méthode de micro-abrasion développée par Van Loon et Eikenberg (2005). A la fin des phases de through-diffusion du Se(IV), les cellules sont démantelées et les échantillons extraits du porte-échantillon. Les échantillons sont ensuite séchés deux jours dans l'atmosphère sèche de la BAG puis un jour dans une étuve à 70°C, sous un vide léger de 600 mbar. L'échantillon est ensuite abrasé sur du papier abrasif, et ce, sur des épaisseurs variant de 10 μm à 300 μm . L'épaisseur abrasée dépend de la finesse de grain du papier utilisé (P80, P120 ou P240) (Van Loon et Eikenberg, 2005). La roche abrasée est ensuite pesée, mise en solution puis gélifiée afin de garantir une répartition homogène de la roche dans le flacon de comptage. Une analyse par compteur gamma permet de définir l'activité contenue dans la roche (WIZARD). Afin de déterminer l'épaisseur abrasée, nous avons corrigée la masse de roche abrasée de la masse volumique et de la surface abrasée.

II.3.2.4. Modélisation du transport diffusif dans les cellules

a. Résolution des équations de transport 1-D dans un milieu poreux homogène : modèle MIED

L'équation de diffusion pour un milieu poreux homogène s'exprime par la seconde loi de Fick mono-dimensionnel (Crank, 1975) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_e}{\varepsilon_a + \rho R_d} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{D_e}{\alpha} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (17)$$

Les conditions initiales et les conditions aux limites des expériences de type through-diffusion sont données par :

$$\begin{aligned} C(x, t) &= 0 & t &= 0 \\ C(x, t) &= C_0 & x &= 0, t > 0 \\ C(x, t) &= 0 & x &= L, t > 0 \end{aligned}$$

Avec :

L : l'épaisseur de l'échantillon (m)

C_0 : l'activité du initiale du tracer dans le reservoir amont (Bq.m^{-3}).

Les paramètres diffusifs ont été déterminés avec le code MIED, décrit dans Radwan *et al.* (2005), en utilisant une solution analytique de l'équation Fick. Les solutions analytiques

utilisées pour les modélisations de ces expériences sont obtenues dans l'espace de Laplace et sont ensuite inversées numériquement afin d'obtenir la solution en fonction du temps (Moridis, 1998 ; Didierjean *et al.*, 2004).

Nous ajustons les paramètres de transport (D_e , ε_a , R_d) au moyen d'une minimisation de l'erreur au moindre carré des résultats du flux journalier, du cumul de l'activité dans le réservoir aval et de l'activité totale dans le réservoir amont. En outre, pour les éléments présentant une forte sorption, comme le sélénium (IV), un ajustement sur le profil de diffusion dans la roche est également effectué.

b. Résolution des équations de transport 2-D et 3-D dans un milieu poreux homogène : plateforme Alliances

Afin de représenter la géométrie imposée par l'utilisation des plaques percées en PEEK, les résultats obtenus sur l'OPA ont été modélisés au travers d'une approche bidimensionnelle et tridimensionnelle. La plateforme numérique Alliances développée par CEA/EDF/ANDRA a été utilisée avec une résolution numérique par une méthode de Volume Fini (Montarnal *et al.*, 2007). Le code prend en compte un facteur d'anisotropie, F , caractéristique des propriétés de l'OPA ($F = 4$), comme décrit par Van Loon (2004). La Figure 22 illustre le maillage d'une cellule de through-diffusion réalisé en 3-D

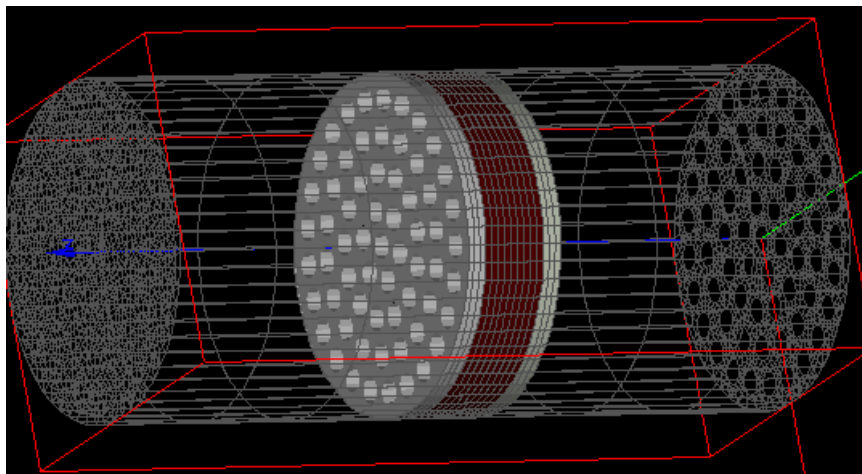


Figure 22 : Vue 3D des éléments d'une cellule de through-diffusion

c. Résolution des équations d'out-diffusion 1-D dans un milieu poreux homogène

Lors de la phase d'out-diffusion, l'équation (17) est résolue avec pour conditions limites :

$$C(0,t)=C(L,t)=0; t>0$$

En considérant que le gradient de diffusion au travers de la roche est linéaire lorsque la phase de through-diffusion atteint le régime permanent, le profil de diffusion qui définit les conditions initiales d'out-diffusion peut s'exprimer ainsi :

$$C(x) = C_{0out} \left(1 - \frac{x}{L}\right) \quad (18)$$

Avec :

C_0 : la concentration du traceur à la fin de la through-diffusion.

Ainsi, Van Loon *et al.*. (2003a) proposent la formulation suivante pour modéliser le flux aux différentes conditions limites :

A $x = 0$:

$$J(0,t) = 2 \cdot C_{0out} \cdot \frac{D_e}{L} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \frac{D_e}{\alpha} t} \quad (19)$$

A $x = L$:

$$J(L,t) = 2 \cdot C_{0out} \cdot \frac{D_e}{L} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot e^{-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \frac{D_e}{\alpha} t} \quad (20)$$

Savoye *et al.* (in prep.) propose la formulation suivante afin de représenter l'activité totale aux conditions limites :

A $x = 0$:

$$A(0,t) = 2 \cdot C_0 \cdot S \cdot \alpha \cdot L \left[\frac{1}{6} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\pi^2 n^2} e^{-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \frac{D_e}{\alpha} t} \right] \quad (21)$$

A $x = L$:

$$A(L,t) = 2 \cdot C_0 \cdot S \cdot \alpha \cdot L \left[\frac{1}{12} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\pi^2 n^2} e^{-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \frac{D_e}{\alpha} t} \right] \quad (22)$$

Avec :

S : la surface de l'échantillon de roche (m^2).

De même que pour les expériences de through-diffusion, nous ajustons les paramètres de transport (D_e , ϵ_a , R_d) au moyen d'une minimisation de l'erreur au moindre carré des résultats du flux journalier et du cumul de l'activité dans les réservoirs amont et aval.

II.3.2.5. Programme expérimental

Afin d'étudier les processus mis en jeu lors de la migration de l'iode et du sélénium, nous avons réalisé plusieurs séries d'expériences de diffusion avec comme objectif de déterminer l'influence sur le comportement diffusif de ces deux éléments (i) de leur concentration initiale, (ii) de la force ionique de la solution synthétique, (iii) des conditions rédox (anoxie vs oxie) et (iv) de la composition minéralogique.

Il faut noter qu'en raison des très faibles coefficients de diffusion des radionucléides dans les échantillons de Schistes Cartons (Berthe *et al.*, 2010), nous avons uniquement réalisé des expériences en batch sur ce niveau pour des raisons évidentes de temps.

a. L'iode

Chaque échantillon a fait l'objet d'un triple marquage - HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ dans un premier temps, puis ^{125}I dans un second temps – afin de comparer le comportement diffusif de ^{125}I à celui de l'anion conservatif, $^{36}\text{Cl}^-$. En outre, la comparaison du comportement diffusif de ces deux anions à celui de l'eau tritiée nous permet d'étudier les phénomènes d'exclusion anionique au sein de chaque échantillon.

Plusieurs séries d'expériences ont été réalisées en conditions oxiques et anoxiques. Le programme expérimental est rappelé dans Tableau 17. Les expériences de diffusion des séries 1 à 4 ont été effectuées au travers des argilites de Tournemire alors que la série 5 s'intéresse à la diffusion des iodures dans l'OPA. Ainsi, les séries 1 et 2 sont consacrées à l'étude de l'influence de la concentration en iodure et de l'anoxie sur la migration de l'iode. En outre, ces deux séries ont été sélectionnées afin de rendre compte de l'homogénéité des caractéristiques de transport diffusif de la formation du Toarcien supérieur, et ce, sur des échantillons sélectionnés à plus de 20 mètres de distance. Seule la série 3 a été réalisée en conditions oxiques. La comparaison des séries 2 et 3, issues des mêmes carottes, permet d'étudier l'influence des conditions oxiques.

L'étude des séries 4 et 5 vise à comparer le comportement migratoire de l'iode dans l'argilite de Tournemire et l'OPA en s'affranchissant de l'influence des compositions de l'eau porale.

Tableau 17 : Programme expérimental des expériences de diffusion de l'iode

Séries	Echantillons	[I ⁻] (mol.L ⁻¹)	Plaques de Maintien	Out- diffusion	Solutions synthétiques
Série 1 (TRNM)	PH4-16-1	10 ⁻⁶	-	Non	TRNM N ₂ /CO ₂
	PH4-16-2	10 ⁻⁵	-	Non	TRNM N ₂ /CO ₂
	PH4-16-3	10 ⁻⁴	-	Non	TRNM N ₂ /CO ₂
	PH4-16-4	10 ⁻³	-	Non	TRNM N ₂ /CO ₂
Série 2 (TRNM)	PH4-37-1	10 ⁻⁶	-	Oui.	TRNM N ₂ /CO ₂
	PH4-37-2	10 ⁻³	-	Oui	TRNM N ₂ /CO ₂
Série 3 (TRNM O ₂)	PH4-37-3	10 ⁻⁶	-	Oui	TRNM O ₂
	PH4-37-4	10 ⁻³	-	Oui	TRNM O ₂
Série 4 (TRNM FI =OPA)	PH4-16-5	10 ⁻⁶	-	Oui	TRNM FI=OPA N ₂ /CO ₂
Série 5 (OPA)	BDR2- 1	10 ⁻³	Peek	Oui	OPA N ₂ /CO ₂

b. Le sélénium

Chaque échantillon a fait l'objet d'un triple marquage - HTO et ³⁶Cl⁻ dans un premier temps, puis ⁷⁵Se dans un second temps – afin de comparer le comportement diffusif de ⁷⁵Se (Se(IV) et/ou Se(VI)) à celui de l'anion conservatif, ³⁶Cl⁻. En outre, la comparaison du comportement diffusif de ces deux anions à celui de l'eau tritiée nous permet d'évaluer les phénomènes d'exclusion anionique au sein de chaque échantillon étudié.

Plusieurs séries d'expériences ont été réalisées en conditions oxiques et anoxiques. Le programme expérimental est rappelé dans le Tableau 18. Les expériences de diffusion des séries 6 à 9 ont été réalisées au travers de l'OPA alors que les séries 10 à 13 s'intéressent à la diffusion du sélénium dans les argilites de Tournemire.

Tableau 18 : Programme expérimental des expériences de diffusion du sélénium. μ -abr. signifie acquisition des profils de traceur par la technique de micro-abrasion. Out signifie out-diffusion et XAS signifie analyse du solide par spectroscopie des rayons X.

Séries	Echantillons	Traceurs	[Se] (mol.L ⁻¹)	Plaques de Maintien	Post- mortem	Solutions synthétiques
Série 6 OPA (IV)	BDR2 – 2	⁷⁵ Se(IV) + ⁷⁵ Se(VI)	10 ⁻³ <10 ⁻⁹	Peek	μ -abr. + out	OPA N ₂ /CO ₂
	BDR2– 3	⁷⁵ Se(IV) + ⁷⁵ Se(VI)	10 ⁻⁶ <10 ⁻⁹	Peek	-	OPA N ₂ /CO ₂
	BDR2– 4	⁷⁵ Se(IV) + ⁷⁵ Se(VI)	10 ⁻⁶ <10 ⁻⁹	Peek	μ -abr.	OPA N ₂ /CO ₂
Série 7 OPA O ₂ (IV)	BDR2– 5	⁷⁵ Se(IV) + ⁷⁵ Se(VI)	10 ⁻⁶ <10 ⁻⁹	Inox	-	OPA O ₂
	BDR2– 6	⁷⁵ Se(IV) + ⁷⁵ Se(VI)	10 ⁻⁶ <10 ⁻⁹	Peek	μ -abr.	OPA O ₂
Série 8 OPA (VI)	BDR2– 7	⁷⁵ Se(VI)	10 ⁻⁴	Peek	-	OPA N ₂ /CO ₂
Série 9 OPA XAS	BDR0– 1	Se(VI)	2x10 ⁻³	Peek	XAS	OPA N ₂ /CO ₂
	BDR0– 2	Se(IV)	10 ⁻³	Peek	XAS	OPA N ₂ /CO ₂
Série 10 TRNM (IV)	PH4-37-5	⁷⁵ Se(IV)	10 ⁻⁶	-	-	TRNM FI=OPA N ₂ /CO ₂
Série 11 TRNM (IV)	PH4-37-6	⁷⁵ Se(IV) + ⁷⁵ Se(VI)	10 ⁻³ <10 ⁻⁹	-	μ -abr.	TRNM N ₂ /CO ₂
	PH4-37-7	⁷⁵ Se(IV) + ⁷⁵ Se(VI)	10 ⁻⁶ <10 ⁻⁹	-	μ -abr.	TRNM N ₂ /CO ₂
Série 12 TRNM (VI)	PH4-37-8	⁷⁵ Se(VI)	10 ⁻⁴	-	-	TRNM N ₂ /CO ₂
	PH4-37-9	⁷⁵ Se(VI)	10 ⁻⁶	-	-	TRNM N ₂ /CO ₂
Série 13 TRNM XAS	PH4-37-10	Se(IV)	10 ⁻³	-	XAS	TRNM N ₂ /CO ₂

La série 6 s'intéresse à la diffusion du Se(IV) en conditions anoxiques dans l'OPA avec un intérêt particulier porté à l'influence de la concentration. La série 7 a été étudiée en conditions oxiques afin d'évaluer l'effet des frittés et des plaques trouées sur la diffusion du Se(IV). La série 8 est dédiée à l'étude de la migration du Se(VI) au travers de l'OPA. Nous avons choisi une concentration en Se(VI) identique à celle injectée lors de l'expérience *in-situ* DR. Cette série a donc pour but de comparer les résultats obtenus *in-situ* et en laboratoire de surface. La série 9 a été réalisée sans radio-traceur afin de pouvoir effectuer des analyses spectroscopiques sur le solide.

La série 10 s'intéresse à la diffusion du Se(IV) au travers de l'argilite de Tournemire. Néanmoins, une eau porale synthétique proche de celle d'OPA a été sélectionnée afin d'évaluer l'influence de la force ionique sur le comportement du Se(IV) dans le Toarcien supérieur. Au travers des séries 11 et 12, nous nous sommes intéressés respectivement à la

diffusion du Se(IV) et du Se(VI) au travers de l'argilite de Tournemire en fonction de la concentration initiale en sélénium. Finalement, de même que pour la série 9, l'échantillon de la série 13 a été réalisé sans radio-traceur afin d'effectuer des analyses spectroscopiques sur le solide (voir II.4.).

Il faut noter que toutes les cellules qui ont été marquées au Se(IV), l'ont aussi été au Se(VI). Ce double marquage nous permet de mimer un relargage dans la roche des deux états redox du sélénium considérés comme les plus mobiles. Si les concentrations injectées en Se (IV) varient entre 10^{-6} et 10^{-3} mol.L⁻¹, les concentrations dans ces mêmes échantillons en Se(VI) sont de l'ordre de 10^{-9} mol.L⁻¹.

c. Influence de l'exclusion anionique

L'exclusion anionique étant l'un des phénomènes qui contrôle la diffusion des radionucléides au travers des roches argileuses indurées, une partie de cette étude a été consacrée à en estimer les effets sur l'argilite de Tournemire. Pour répondre à cette problématique, nous avons réalisé une série de traçage HTO/³⁶Cl⁻ au travers des argilites de Tournemire en modifiant la force ionique des solutions synthétiques d'eau porale.

Tableau 19 : Programme expérimental des expériences de diffusion en vue d'évaluer les effets de la force ionique

Séries	Echantillons	FI (mol.L ⁻¹)	Solutions synthétiques
Série 14 (PH4-15m)	PH4-16-2	0,02	TRNM N ₂ /CO ₂
	PH4-16-3	0,02	TRNM N ₂ /CO ₂
	PH4-16-2'	0,05	TRNM 3
	PH4-16-3'	0,1	TRNM 4
	PH4-16-5	0,2	TRNM FI=OPA
Série 15 (PH4-37m)	PH4-37-5	0,2	TRNM FI=OPA
	PH4-37-5	0,02	TRNM N ₂ /CO ₂
	PH4-37-5	0,02	TRNM N ₂ /CO ₂
Série 16 (TRNM O ₂)	TD-1	0,01	TRNM O ₂
	TD-4	0,01	TRNM O ₂
	TD-11	0,1	TRNM O ₂
	TD-14	0,1	TRNM O ₂

II.4 . Spectroscopie des rayons- X

II.4.1.Généralité sur la spectroscopie d'absorption X (XAS)

La spectroscopie d'absorption X se fonde sur l'effet photoélectrique et correspond à l'excitation, voire l'éjection d'un électron d'une couche profonde, telle que K ou L, par absorption d'un photon. Le processus d'absorption n'intervient que lorsque l'énergie du photon est supérieure ou égale à celle des premiers niveaux vides de l'atome, ce qui définit le seuil d'absorption. Un spectre XAS présente trois régions qui se distinguent par le comportement de l'électron excité : le Pré seuil, le XANES et l'EXAFS.

La zone proche du seuil (XANES pour X-ray Absorption Near-Edge Structure), s'étend depuis le seuil d'absorption jusqu'à environ 30 eV au dessus du seuil. L'énergie du seuil d'absorption est non seulement caractéristique de l'élément étudié mais également de son état d'oxydation. Au-delà du domaine du XANES, l'électron ne sonde que le voisinage immédiat de l'atome absorbeur : c'est la zone de structure fine étendue d'absorption des rayons X (EXAFS pour Extended X-ray Absorption Fine Structure). Le spectre caractéristique de l'EXAFS est marqué par des oscillations qui contiennent des informations sur la distance entre l'atome excité et ses premiers voisins dans l'échantillon, ainsi que sur la nature de ces premiers voisins. Une transformation de Fourier du signal EXAFS permet de mieux visualiser et rendre compte de ces interférences dues aux atomes voisins.

Les résultats peuvent être acquis par deux méthodes : par fluorescence et par transmission. Lors de cette étude, les échantillons étudiés étaient trop épais pour l'étude par transmission. Nous avons donc choisi la détection du signal par fluorescence, moins sensible mais permettant d'acquérir des données sur des échantillons plus épais.

II.4.2.Généralité sur la spectrométrie de fluorescence X (XRF)

La spectrométrie de fluorescence (en anglais X-Ray Fluorescence : XRF), est une technique d'analyse élémentaire qui permet de qualifier, voire même, de quantifier la composition d'un échantillon. Cette méthode utilise la propriété de la matière à ré-émettre les rayons X lorsque celle-ci est bombardée avec des rayons X.

Cette méthode d'analyse permet d'obtenir une cartographie de la distribution des éléments chimiques d'un échantillon. En outre, le caractère monochromatique du faisceau permet d'identifier la distribution des états d'oxydation de certains éléments.

II.4.3.Programme expérimental

Nous avons réalisé des analyses conjointes de la distribution et de la spéciation du sélénium *via* du μ -XAS et du μ -XRF sur la ligne micro-XAS du SLS (Swiss Light Source). L'une des particularités de cette ligne réside dans la possibilité de réaliser des cartographies 2D avec une résolution très fine, de l'ordre de quelques μm .

Les méthodes de détermination de la rétention et de la diffusion des radionucléides par un radio-traçage et un suivi de la solution présente l'avantage d'un suivi régulier et d'une quantification précise de ces phénomènes. Néanmoins, les roches argileuses étant des milieux complexes et formés de multiple phases minérales, les méthodes en solution qui nécessitent un traitement homogène du milieu (batch et through-diffusion) ne permettent pas d'identifier l'influence de la minéralogie sur une espèce sensible au redox telle que le sélénium, ni de déterminer la nature de l'état d'oxydation de cet élément au sein de la roche.

Plusieurs objectifs ont donc guidés nos analyses spectroscopiques du sélénium dans les roches argileuses indurées :

- 1- Déterminer un profil de diffusion 2D du sélénium de façon à caractériser avec précision la diffusion du sélénium au sein des échantillons d'argilites et de mettre en évidence l'influence des hétérogénéités locales de la roche sur le comportement migratoire de cet élément (μ -XRF) ;
- 2- Réaliser, conjointement au profil de diffusion du sélénium, une analyse de la composition élémentaire de la roche dans le but d'identifier la nature des phases minérales à l'origine de la rétention de cet élément (μ -XRF) ;
- 3- Déterminer l'état d'oxydation du sélénium retenu et son environnement chimique (μ -XAS) ;
- 4- Réaliser une cartographie redox de la distribution du sélénium (μ -XRF + μ -XAS).

Afin de répondre à ces objectifs, nous avons dans un premier temps identifié les spectres d'absorption μ -XAS du Se(0), Se(IV) et Se(VI) grâce à des références. Dans un second temps, des analyses μ -XAS et μ -XRF issues d'expériences en batch ont permis de tester les concentrations de sélénium détectables puis de calibrer l'intensité du signal μ -XRF en fonction de la concentration en sélénium dans la roche. Finalement, l'analyse du profil de diffusion 2D d'échantillons de diffusion marqués au Se(IV) inactif a été réalisée.

Le sélénium étant un élément sensible au redox, nous avons réalisé les expériences de diffusion en BAG N_2/CO_2 . Les échantillons ont ensuite été découpés et polis dans une BAG N_2 , puis confinés dans une double épaisseur de sacs aluminisés avant d'être transférés dans un flacon hermétiquement fermé, un « pot le parfait® » afin de maintenir les conditions anoxiques durant leur transport jusqu'au SLS (Swiss Light Source). Au SLS, les échantillons, toujours préservés par les sacs aluminisés, ont été conservés dans un sac à gants sous flux d'hélium. Finalement, les échantillons ont été placés dans des cellules anoxiques sous flux d'hélium (inerte pour l'analyse par fluorescence) pour les analyses spectroscopiques.

II.5 . Méthodes analytiques de la solution

II.5.1. Analyses radiochimiques

Les analyses du tritium et du chlore-36 ont été réalisées par scintillation liquide à l'aide d'un compteur Packard Tricarb 2500. Un double marquage, tel qu'il est effectué dans nos conditions expérimentales, nécessite que les énergies maximales des rayonnements β^- émis par chacun des éléments soient suffisamment différenciées, afin d'obtenir deux spectres de comptage qui ne se chevauchent pas entièrement. Ainsi, s'il est possible d'effectuer un double marquage HTO/ $^{36}Cl^-$, les spectres du chlore-36, de l'iode-125 et du sélénium-75 sont trop proches les uns des autres pour effectuer un double marquage anion / anion. Les courbes de quenching ont été étalonnées pour les adapter à ce double marquage. La géométrie choisie

pour ces analyses est 1 mL d'échantillon (ou 0,15 mL d'échantillon + 0,85 mL d'eau Milli-Q) dans 4 mL de scintillant Ultima GoldTM.

Les analyses de l'iode-125 et du sélénium-75 ont été réalisées par comptage gamma à l'aide d'un compteur Wizard. La géométrie choisie pour ces analyses varie entre 5 à 10 mL d'échantillon pour l'iode et 3 à 5 mL pour le sélénium. Ces volumes ont été choisis afin d'optimiser la qualité du comptage, en fonction de l'activité injectée et des propriétés de transport de chaque échantillons.

II.5.2. Analyses physico-chimiques

Les analyses physico-chimiques que nous avons réalisées tout au long de nos expériences de batch et de through-diffusion avaient pour but de contrôler la stabilité physico-chimique des solutions synthétiques et des échantillons de roche, et de déterminer la spéciation de l'iode et du sélénium afin de mieux comprendre les mécanismes liés à la rétention de ces éléments dans les roches argileuses.

II.5.2.1. pH et Eh

Nous avons mesuré le potentiel d'oxydo-réduction des solutions au moyen d'une électrode combinée platine-Ag/AgCl saturée en KCl (Microelectrode.inc.). Le potentiel d'oxydo-réduction, par rapport à l'électrode standard à H (E_{ESH}), se déduit de ces mesures par la formule suivante:

$$E_{ESH} = E_{mesuré} + E_{Ag/AgCl/Pt}$$

avec $E_{Ag/AgCl/Pt}$ saturé KCl = 199 mV à 25 °C

Nous avons effectué un étalonnage régulier de l'électrode par une solution tampon de 220 mV.

La mesure du pH est réalisée au moyen d'une électrode combinée Ag/AgCl saturée en KCl (Microelectrode.inc.). Nous avons réalisé une calibration journalière avec 2 solutions tampons de pH 6,87 et 9,18 à 25°C.

II.5.2.2. Anions et Cations majeurs

Nous avons analysé les cations majeurs (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} et Na^+) par chromatographie ionique (Metrohm, Suisse). Les cations ont été séparés sur une colonne Metrohm C1 avec un éluant HNO_3 (50 mmol.L⁻¹) à un débit de 0,6 mL/min. La détection des cations s'effectue à la sortie de colonne par conductimétrie.

Nous avons analysé les anions majeurs (Cl^- , SO_4^{2-}) par chromatographie ionique (Metrohm, Suisse). Les anions ont été séparés sur une colonne Metrohm A-Sup-5 avec un éluant $NaHCO_3/Na_2HCO_3$ (3,5 mmol.L⁻¹) à un débit de 0,6 mL.min⁻¹. La détection des anions s'effectue à la sortie de colonne par conductimétrie.

L'alcalinité a été mesurée par spectrophotométrie, méthode modifiée d'après Sarazin *et al.* (1999).

II.5.2.3. Analyse de la spéciation

En raison des faibles concentrations utilisées en iode et en sélénium, les méthodes conventionnelles pour déterminer par chromatographie ionique la spéciation de ces éléments s'avèrent ne pas être en mesure de répondre à nos exigences, à savoir des concentrations inférieures à 10^{-6} mol.L⁻¹. Nous avons donc mis en place un protocole de chromatographie par exclusion-ionique inspiré de Glauss *et al.* (2008), où les fractions de chaque état d'oxydation des éléments recherchés (I^- , IO_3^- , SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-}) sont collectées en sortie de colonne pour être ensuite analysées par comptage gamma.

Dans un premier temps, à l'aide de standards de calibration inactifs, nous définissons le temps d'élution du SeO_3^{2-} , du SeO_4^{2-} , de l' I^- et de l' IO_3^- . La Figure 23 présente un exemple d'un chromatogramme de calibration du temps d'élution du Se(IV) et du Se(VI). Une fois les temps d'élution définis, nous pouvons dans un second temps collecter en sortie de colonne les fractions actives des éléments recherchés. Un comptage gamma (Wizard) de chaque fraction collectée nous permet ensuite de définir l'état d'oxydation de l'iode et du sélénium au sein de chacun de nos échantillons.

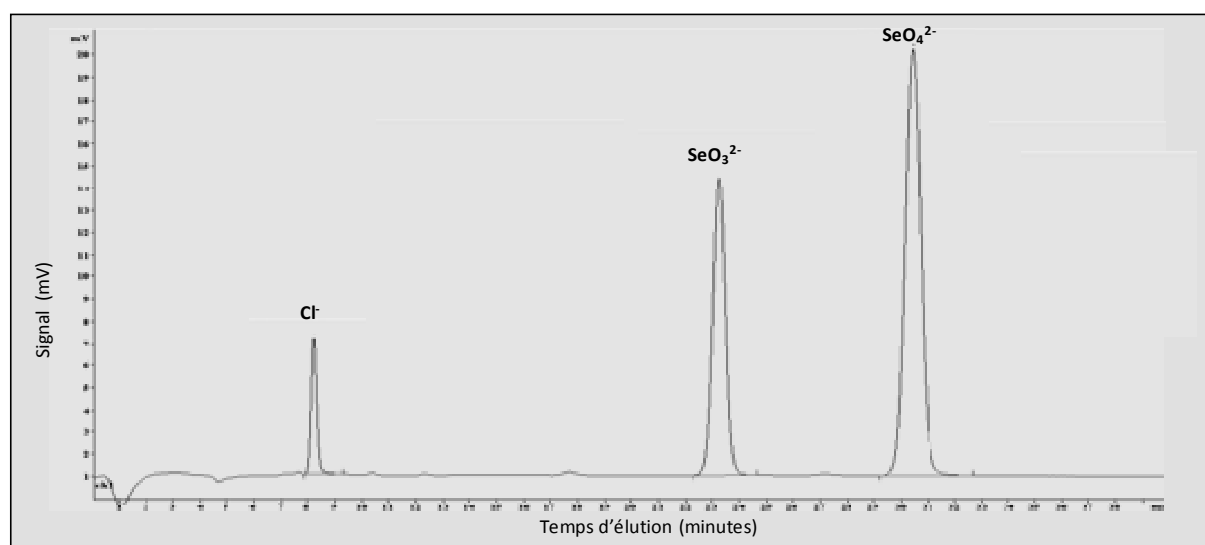


Figure 23 : Chromatogramme de standard de calibration du sélénium, le Se(IV) et le Se(VI), mesuré par chromatographie ionique en mode conductivité.

Chapitre III : Migration des traceurs conservatifs HTO et $^{36}\text{Cl}^-$ au travers de roches argileuses

En raison de la nature anionique des éléments d'intérêt de cette étude, à savoir l'iode et le sélénium, nous nous attacherons dans ce chapitre à caractériser la migration des anions fortement influencée par le phénomène d'exclusion anionique dans le Toarcien supérieur et l'OPA. Pour répondre à cet objectif, nous proposons dans un premier temps de comparer la migration d'un anion de référence non réactif, le $^{36}\text{Cl}^-$, à celle de l'eau tritiée HTO, puis dans un second temps, d'évaluer l'effet de l'augmentation de la force ionique de la solution sur l'intensité du phénomène d'exclusion anionique, et donc, sur la diffusion du $^{36}\text{Cl}^-$ dans les argilites de Tournemire.

III.1 . Flux d'HTO et de $^{36}\text{Cl}^-$ dans les argilites de Tournemire et l'OPA

La Figure 24 présente les flux normés d'HTO et de $^{36}\text{Cl}^-$ (flux aval normé par l'activité du réservoir amont) obtenus dans les argilites de Tournemire.

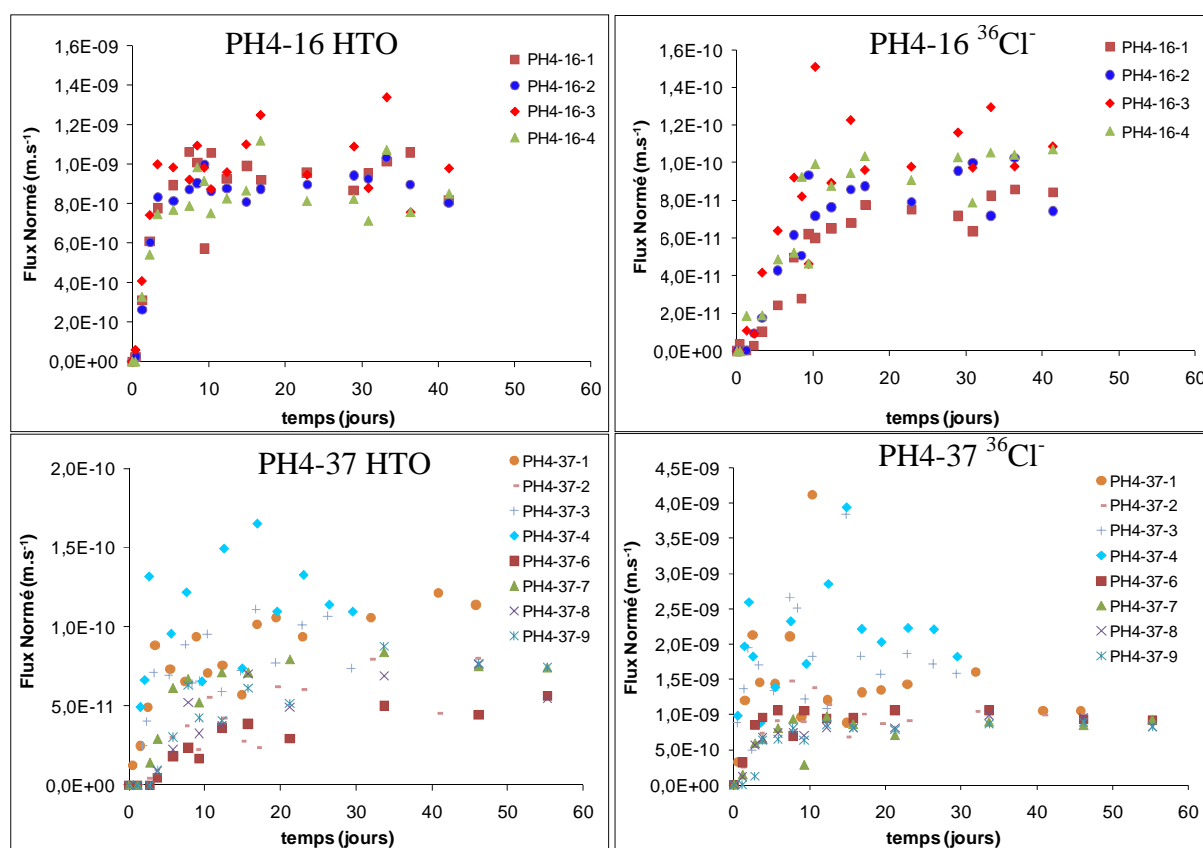


Figure 24 : Flux normés par l'activité amont de l'HTO (à gauche) et du $^{36}\text{Cl}^-$ (à droite) dans : (a) Tournemire 16m et (b) Tournemire 37m

La Figure 25 quant à elle présente les flux normés d'HTO et de $^{36}\text{Cl}^-$ (flux aval normé par l'activité du réservoir amont) obtenus dans l'OPA

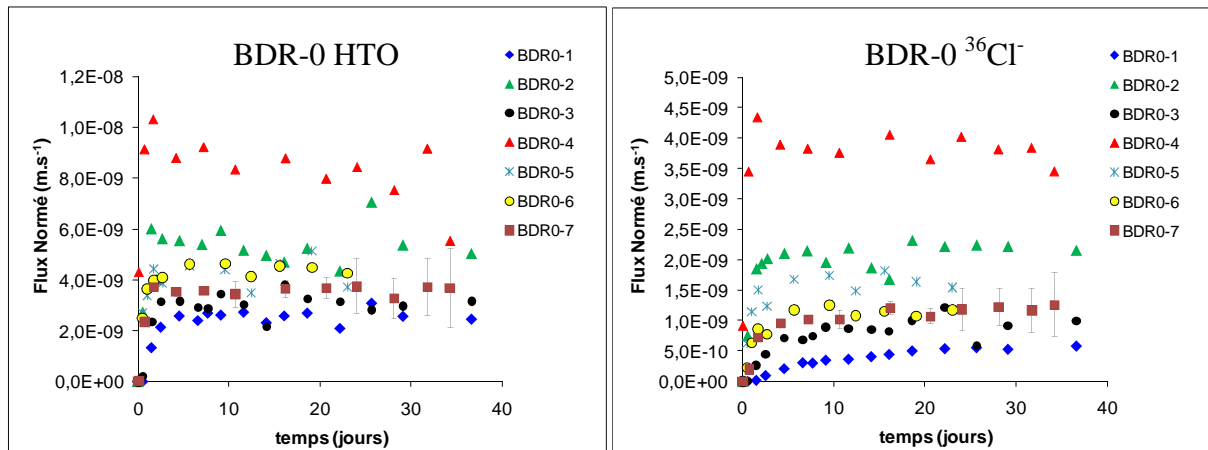


Figure 25 : Flux normés de l'HTO (à gauche) du $^{36}\text{Cl}^-$ dans (à droite) dans l'OPA-BDR2

En raison de l'épaisseur variable des échantillons (entre 4 et 9 mm), l'observation directe des flux normés ne nous permet pas de comparer les courbes entre elles. En effet, à épaisseur égale, la comparaison des flux obtenus lors du régime permanent donne une information sur la variabilité des D_e entre chaque échantillons (Figure 26).

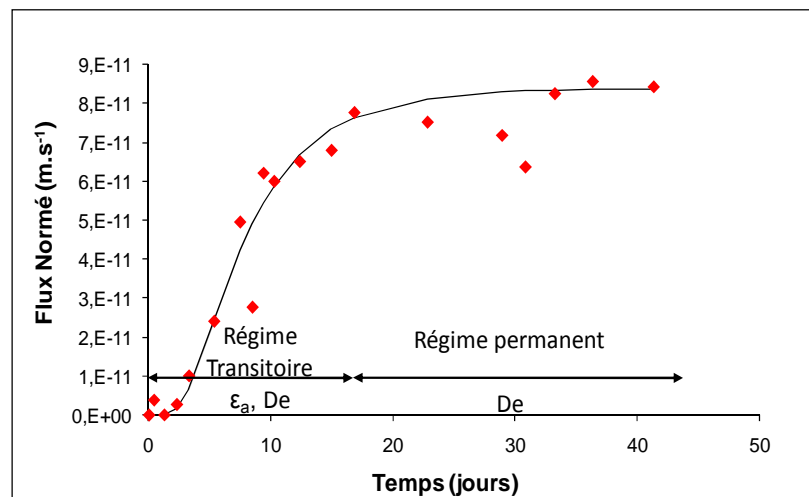


Figure 26 : Régime permanent et régime transitoire d'une courbe de flux

Ainsi, il est nécessaire de normaliser ces flux par l'épaisseur pour pouvoir comparer visuellement ces données. Il s'agit pour cela de multiplier la valeur de l'épaisseur au flux expérimental normé par la concentration en amont. Nous avons donc représenté ces flux normés dans la (Figure 27). Cette normalisation nous permet alors de comparer les régimes permanent entre eux.

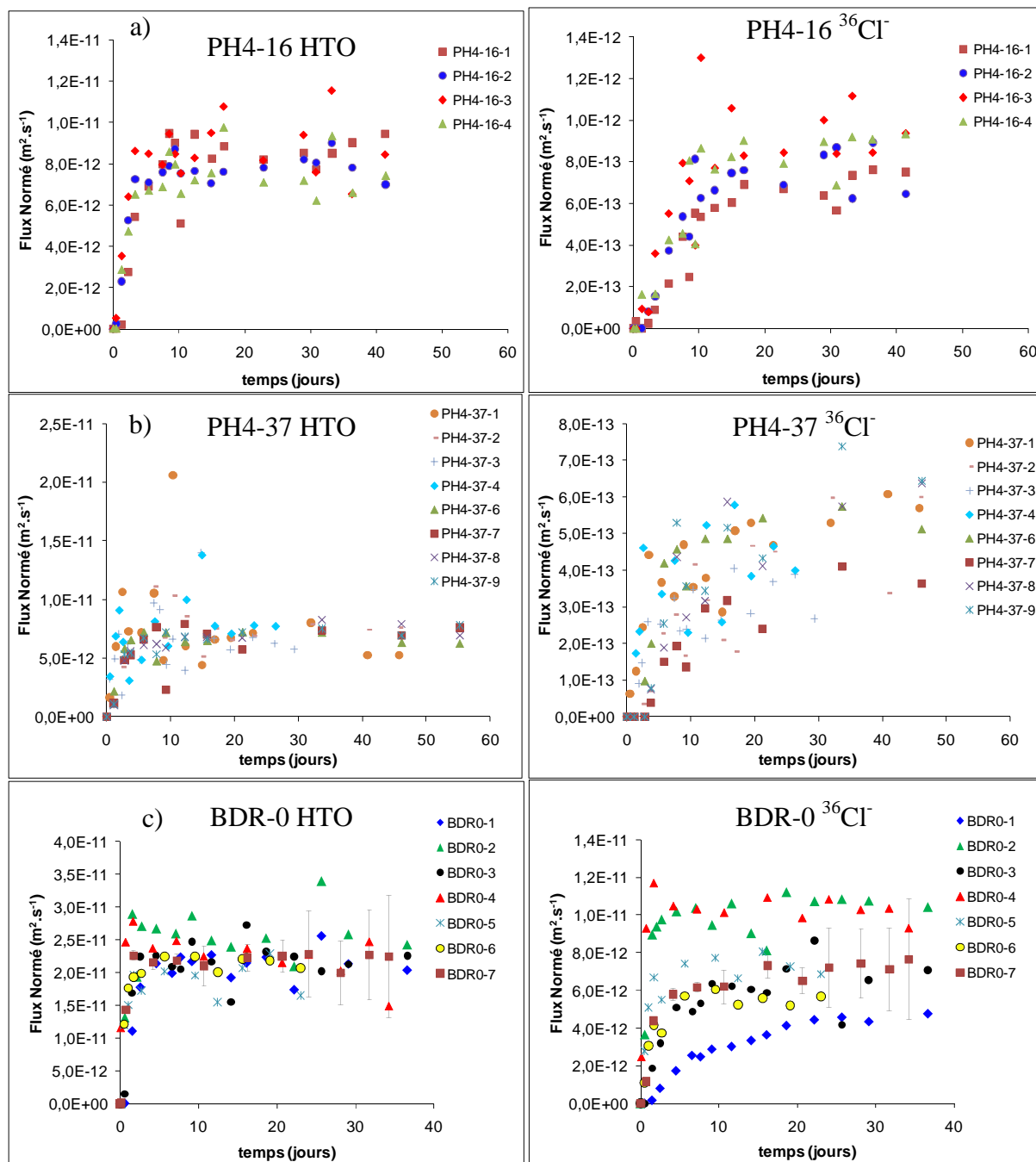


Figure 27 : Flux normés par l'activité amont et l'épaisseur de l'HTO (à gauche) et du $^{36}\text{Cl}^-$ (à droite) dans : (a) Tournemire 16m, (b) Tournemire 37m et (c) OPA-BDR2

Les résultats des courbes de flux normés par l'épaisseur et l'activité amont nous permettent de remarquer dans un premier temps une assez bonne homogénéité des flux de HTO sur les échantillons de Tournemire et d'OPA. Néanmoins, les courbes des flux du $^{36}\text{Cl}^-$ présentent une dispersion bien plus importante que celle de l'HTO. Cette dispersion est particulièrement marqué sur l'OPA et la série Tournemire 37m. Une analyse quantitative des données de flux (modélisation des paramètres de diffusion) nous permet de caractériser plus finement le caractère homogène de ces roches vis-à-vis de l'eau et des anions.

III.2 . Modélisation de la diffusion de l'HTO et du $^{36}\text{Cl}^-$ dans les argilites de Tournemire et l'OPA

III.2.1. Diffusion de l'HTO et du $^{36}\text{Cl}^-$ dans les argilites de Tournemire

III.2.1.1. Force Ionique in situ

La Figure 28 présente les flux normés et les cumuls aval ainsi que leurs modélisations respectives réalisées sur les échantillons PH4-16-1 et PH4-37-6 pour les deux traceurs conservatifs étudiés, HTO et $^{36}\text{Cl}^-$. Les courbes de flux et de cumuls obtenues sur les autres échantillons sont présentées en annexe 3.

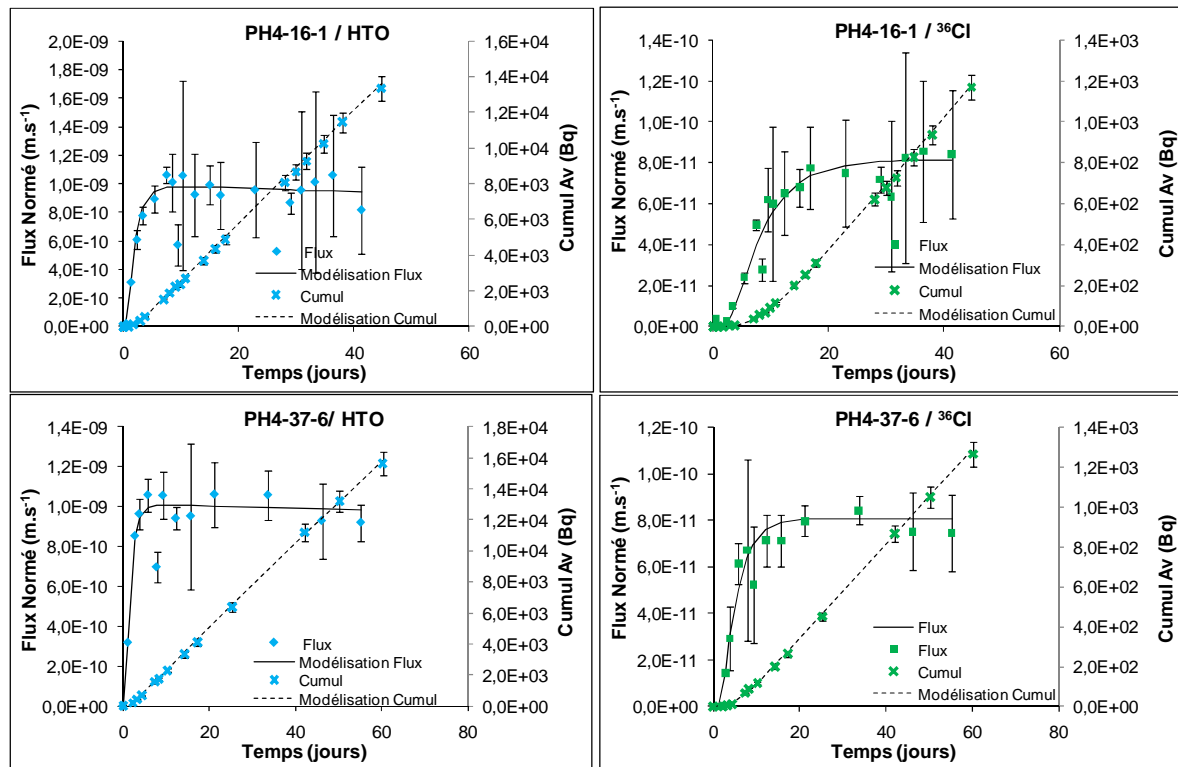


Figure 28 : Courbes des flux normés et cumuls aval des l'échantillon PH4-16-1 et PH4-37-6 pour les traceurs HTO (à droite) et $^{36}\text{Cl}^-$ (à gauche)

Les résultats obtenus dans les argilites du Toarcien supérieur, pour une diffusion perpendiculaire à la stratification de la roche, présentent des valeurs de porosité accessible pour l'HTO comprises entre 12 et 15%, et des valeurs de coefficient de diffusion effectif comprises entre 60 et $88.10^{-13} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Ces valeurs, obtenues sur des échantillons d'argilite prélevés à une distance verticale de 20 m l'un de l'autre, semblent indiquer une relative homogénéité du comportement diffusif de l'HTO dans la formation du Toarcien supérieur. Cette homogénéité est caractérisée par une variation des valeurs de D_e présentant un écart type de 10%. En outre, ces données sont comparables à deux études précédentes effectuées dans le Toarcien supérieur perpendiculairement à la stratigraphie de la roche (Motellier *et al.*, 2007 ; Berthe *et al.*, 2011). Les données de porosités obtenues parallèlement à la stratigraphie au cours d'études antérieures montrent une bonne corrélation avec nos résultats (Motellier *et al.*, 2007 ; Wittebroodt *et al.* soumis)

En ce qui concerne le traceur anionique de référence, le $^{36}\text{Cl}^-$, les valeurs de porosité accessible sont comprises entre 2,5 et 5%. Les valeurs des D_e sont comprises entre 3 et $9.10^{-13} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. A l'inverse de l'HTO, ces valeurs indiquent une hétérogénéité du comportement diffusif du $^{36}\text{Cl}^-$ dans la formation du Toarcien supérieur. Cette hétérogénéité est particulièrement marquée entre les échantillons issus du niveau 16m et ceux issus du niveau 37m. En effet, on constate une diminution notable des D_e et des ε_a parallèle à l'accroissement de la profondeur des échantillons étudiés. Une telle évolution pourrait être associée à une modification de la minéralogie, notamment en ce qui concerne la proportion de minéraux argileux. Descostes *et al.* (2008) ont montré qu'une augmentation de la teneur en minéraux argileux dans le COx était à l'origine d'une augmentation de l'exclusion anionique, et par extension, d'une diminution de la porosité accessible aux anions.

Cependant, au regard de l'incertitude associée à la caractérisation minéralogique de ces échantillons, nous ne pouvons pas confirmer cette hypothèse.

Tableau 20 : Valeurs des coefficients de diffusion effectifs et des porosités accessibles de l'HTO et du $^{36}\text{Cl}^-$ estimées à l'aide des expériences de through-diffusion sur l'argilite de Tournemire.

Echantillons	Traçage	Atm.	HTO		$^{36}\text{Cl}^-$	
			$D_e \times 10^{13}$ ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	$\varepsilon_a(^3\text{HTO})$ (%)	$D_e \times 10^{13}$ ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	$\varepsilon_a(^{36}\text{Cl}^-)$ (%)
PH4-16-1	I	N ₂ /CO ₂	88 [79-97]	12 [10-16]	7,4 [6,2-8,5]	4,4 [3-6]
PH4-16-2	I	N ₂ /CO ₂	79 [70-86]	11 [8,5-15]	7,6 [6,5-8,6]	3,6 [2,5-5,5]
PH4-16-3	I	N ₂ /CO ₂	89 [81-97]	10 [8-14]	9 [8-10]	3,9 [2,5-5,5]
PH4-16-4	I	N ₂ /CO ₂	76 [68-84]	12 [10-16]	7,3 [6,3-8,2]	3,8 [2,5-5,5]
PH4-37-1	I	N ₂ /CO ₂	68 [62-74]	14 [11-18]	4,7 [4,2-5,3]	2,5 [2-3]
PH4-37-2	I	N ₂ /CO ₂	77 [70-84]	15 [11-18]	4,8 [4,3-5,5]	3,5 [2,5-5]
PH4-37-3	I	O ₂	62 [58-66]	12 [10-16]	3 [2,6-3,4]	3 [2-4]
PH4-37-4	I	O ₂	77 [70-84]	15 [11-18]	3,8 [3,4-4,4]	3,5 [2-5]
PH4-37-6	Se(IV)	N ₂ /CO ₂	70 [66-74]	14 [10-18]	5,5 [4,9-6]	3,5 [2,5-4,5]
PH4-37-7	Se(IV)	N ₂ /CO ₂	71 [65-75]	14 [11-18]	3,8 [3,2-4,3]	3 [2-4]
PH4-37-8	Se(VI)	N ₂ /CO ₂	70 [62-76]	15 [10-18]	4,7 [4,2-5,3]	3 [2-4]
PH4-37-9	Se(VI)	N ₂ /CO ₂	71 [65-8]	14 [10-18]	5,3 [4,5-5,8]	3 [2-4]

III.2.1.2. Diffusion de l'HTO et du $^{36}\text{Cl}^-$ dans Tournemire avec Force Ionique variables

Le Tableau 21 présente les valeurs des paramètres de diffusion de l'HTO et du $^{36}\text{Cl}^-$ dans les argilites de Tournemire obtenues suite aux études visant à évaluer l'influence de la force ionique sur l'exclusion anionique. Il faut noter que la diffusion au travers des échantillons TD1, TD-4, TD-11 et TD-14 a été réalisé parallèlement à la stratification, ce qui explique les valeurs de D_e bien supérieures à celles déterminées pour les échantillons issus du forage PH4.

Tableau 21 : Valeurs des coefficients de diffusion effectifs et des porosités accessibles de l'HTO et du $^{36}\text{Cl}^-$ estimées à l'aide des expériences de through-diffusion sur l'argilite de Tournemire à différentes forces ioniques.

Echantillons	Série	Atm.	HTO		$^{36}\text{Cl}^-$	
			D_e ($\times 10^{13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$\varepsilon_a(\text{HTO})$ (%)	D_e ($\times 10^{13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$\varepsilon_a(^{36}\text{Cl}^-)$ (%)
PH4-16-2'	FI	N_2/CO_2	83 [75-90]	12 [10-15]	9,2 [8,4-10,5]	3,5 [2,5-4,5]
PH4-16-3'	FI	N_2/CO_2	96 [88-102]	12 [10-15]	14,5 [12,5-90]	4 [2,5-5,5]
PH4-16-5	I	N_2/CO_2	80 [75-90]	12 [75-90]	18 [16,5-20]	5 [3,5-6,5]
PH4-37-5	Se(IV)	N_2/CO_2	83 [75-91]	11 [8-16]	15 [13,5-16]	3,5 [2,5-5]
TD 1	FI	O_2	235 [205-270]	12,0 [9,3-14,9]	15,5 [13-16,5]	2,9 [2,5-3,2]
TD 4	FI	O_2	235 [220-255]	14,0 [11,0-16,3]	14,5 [12-18]	2,5 [2,2-3,0]
TD 11	FI	O_2	300 [275-325]	12,0 [7,0-17,0]	29 [25-30]	2,3 [1,9-2,4]
TD 14	FI	O_2	310 [300-370]	14,0 [11,8-15,6]	33 [30,5-36]	3,0 [2,5-4,0]

L'évolution du rapport $D_e(^{36}\text{Cl}^-)/D_e(\text{HTO})$, représentatif de l'exclusion anionique, est présentée sur la Figure 29. L'augmentation conjointe de la force ionique et du rapport $D_e(^{36}\text{Cl}^-)/D_e(\text{HTO})$ confirme les observations de Wittebroodt *et al.* (soumis). L'augmentation de la force ionique de la solution synthétique entraîne donc la diminution de l'épaisseur de la double couche diffuse responsable du phénomène d'exclusion anionique. L'équation donnée dans Appelo et Postma (1995) illustre la relation entre l'épaisseur de la double couche diffuse et la force ionique de la solution :

$$k^{-1} = \frac{3,09}{\sqrt{FI}} \quad (23)$$

Avec ;

k^{-1} : l'épaisseur de la double couche diffuse (Å)

FI : la force ionique de la solution ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

D'après cette relation, l'épaisseur de la double couche diffuse serait de 3,1 nm pour une force ionique de 0,01 mol.L⁻¹, de 2,2 nm pour une force ionique de 0,02 mol.L⁻¹, de 1,4 nm pour une force ionique de 0,05 mol.L⁻¹, de 1 nm pour une force ionique de 0,1 mol.L⁻¹ et de 0,7 nm pour une force ionique de 0,2 mol.L⁻¹. Ainsi, un accroissement de la force ionique d'un ordre de grandeur serait à l'origine de la diminution par un facteur trois de l'épaisseur de la double couche diffuse.

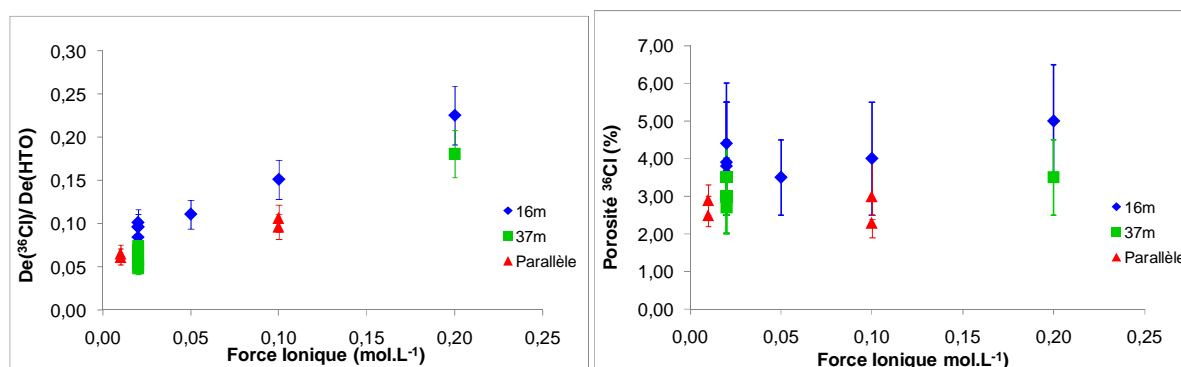


Figure 29 : Évolution du rapport $D_e(^{36}\text{Cl})/D_e(\text{HTO})$ (à gauche) et de la porosité accessible au ^{36}Cl (à droite) en fonction de la force ionique

On remarque sur la Figure 29 qu'un accroissement de la force ionique entraîne une augmentation de la valeur des D_e des anions. Cependant, pour la série 37m et la série parallèle à la stratigraphie, les valeurs de porosité accessible à la diffusion des anions restent identiques quelle que soit la force ionique appliquée. Seule la série à 16 m montre un léger effet de la force ionique sur la porosité accessible au ^{36}Cl . Néanmoins, cette tendance n'est pas significative.

D'après l'équation 23, l'augmentation de la force ionique devrait entraîner l'augmentation de la porosité. Or, les valeurs de cette dernière restent relativement constantes. Wittebroodt *et al.* (soumis), afin d'expliquer une augmentation du D_e sans changement de la porosité, proposent qu'une diminution de l'épaisseur de la double couche entraîne une diminution de la constrictivité, phénomène ayant un impact plus important et plus visible sur les chemins de diffusion des anions que sur le volume poral leurs étant réellement accessible.

Néanmoins, si l'on représente la porosité accessible au ^{36}Cl en fonction du rapport $D_e(^{36}\text{Cl})/D_e(\text{HTO})$ (Figure 30), on distingue une légère tendance qui illustre la diminution de la porosité lorsque l'exclusion anionique augmente. Il faut toutefois noter que les incertitudes associées à la porosité accessible du ^{36}Cl sont importantes en raison de l'hétérogénéité de la roche. Si cette étude c'est intéressée à la comparaison de résultats de diffusion obtenus sur seize échantillons, Wittebroodt *et al.* (soumis) avec une inter-comparaison de résultats obtenus sur quatre cellules n'ont pas eu la possibilité d'identifier une influence de la force ionique sur la porosité. En outre, malgré une légère tendance qui nécessiterait d'être confirmée par des études plus poussées quant au comportement des chlorures en fonction de la force ionique, il en ressort que l'augmentation de la porosité observée est bien inférieure à nos estimations initiale déterminée d'après l'équation d'Appelo et Postma (1995). Ainsi, en accord avec les conclusions de Wittebroodt *et al.* (soumis), il semblerait qu'une très légère modification de la porosité accessible aux anions dans le Toarcien supérieur serait à l'origine d'une importante modification de la constrictivité.

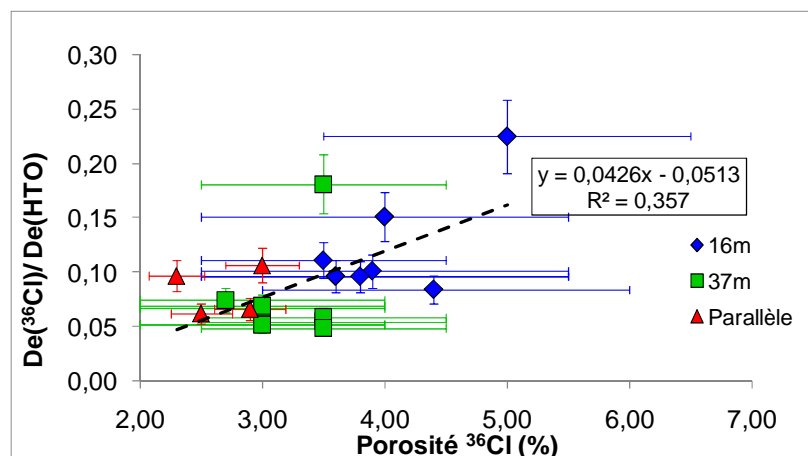


Figure 30 : Relation entre la porosité accessible au ^{36}Cl et le rapport $D_e(^{36}\text{Cl})/D_e(\text{HTO})$ en fonction de la Force ionique

III.2.2. Diffusion de l'HTO et du ^{36}Cl dans l'OPA

III.2.2.1. Choix du modèle pour représenter la diffusion de l'HTO au travers de l'OPA

En raison de la sensibilité au redox du sélénium et de l'iode, les traditionnels frittés en inox utilisés pour maintenir les échantillons de roches ont été remplacés par des plaques trouées en Peek. Néanmoins, au vu de la géométrie particulière de ces plaques, la modélisation de la diffusion au travers de l'OPA nécessite un traitement 2D ou 3D par une méthode des éléments finis.

Cependant, au cours des expériences de diffusion, nous avons remarqué que la roche gonflait puis se délitait très légèrement au niveau des trous. Cette modification locale de l'intégrité de la roche pourrait avoir entraîné une modification de la diffusion à l'interface roche/plaque trouée. Afin d'évaluer l'influence de ce gonflement, nous avons donc comparé la diffusion de l'HTO au travers de deux échantillons, le BDR2-5 maintenu avec des frittés et le BDR2-6 maintenu avec des plaques trouées.

Le Tableau 22 présente les valeurs des paramètres de diffusion de l'HTO au travers de ces deux échantillons. Deux modèles ont été utilisés pour représenter la diffusion de l'HTO au travers du BDR2-6 : (i) un modèle par éléments finis avec un maillage 2D prenant en compte la présence de plaques trouées et (ii) un modèle 1D sans fritté.

Tableau 22 : Valeurs des coefficients de diffusion effectif et de porosité accessible pour l'HTO lors des expériences de through-diffusion dans l'OPA

Échantillons	Maintient	Modélisation.	HTO	
			$D_e \times 10^{12}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$\varepsilon_a(\text{HTO})$ (%)
BDR2-5	Frittés inox	Frittés inox	21	17
BDR2-6	Plaques trouées	Plaques trouées 2D	33	18
		Sans Fritté	22	20

Une modélisation du $D_e(\text{HTO})$ de BDR2-6 sans la prise en compte des plaques trouées présente une grande similarité avec celle de BDR2-5. Néanmoins, si l'on prend en compte leur présence lors des modélisations réalisées sur BDR2-6, l'on constate une augmentation de 50% des valeurs du D_e . Cette dernière observation tend à montrer qu'un maillage homogène de la roche ne permet pas de représenter l'effet du gonflement puis du délitement local de la roche.

La Figure 31 présente des photos d'une coupe transversale réalisée sur l'échantillon de roche inactif, BDR0-2. Une description rapide permet de mettre en évidence la présence d'irrégularités de la surface de la roche au niveau des trous. Il apparaît que les zones au contact des trous sont très fortement fracturées. Ces fractures s'étendent de manière plus ou moins régulière à la surface de la roche sur une épaisseur comprise entre 50 et 400 μm .

Au regard de la grande similarité des valeurs de D_e obtenues entre BDR2-5 (fritté inox/modélisation fritté inox) et BDR2-6 (plaques trouées Peek/modélisation sans fritté), il semblerait que la surface de contact réservoir/roche - initialement limitée par la présence des trous - s'étende à la totalité de la surface de la roche *via* le réseau de fracture. Ces fracturations seraient donc à l'origine d'une homogénéisation de la concentration dans les premiers μm de la roche. En raison du caractère irrégulier de ces fractures et de l'impossibilité de réaliser des analyses microscopiques pour chaque échantillon, nous avons préféré écarter les représentations 2D et 3D des plaques trouées. Nous avons donc choisi d'utiliser un modèle sans fritté pour représenter le transport diffusif des radionucléides dans les échantillons d'OPA maintenus par des plaques trouées. La comparaison de l'échantillon témoin BDR2-5 avec l'échantillon BDR2-6 indique une augmentation de l'incertitude relative de 5% sur le D_e et de 10% sur la porosité accessible.

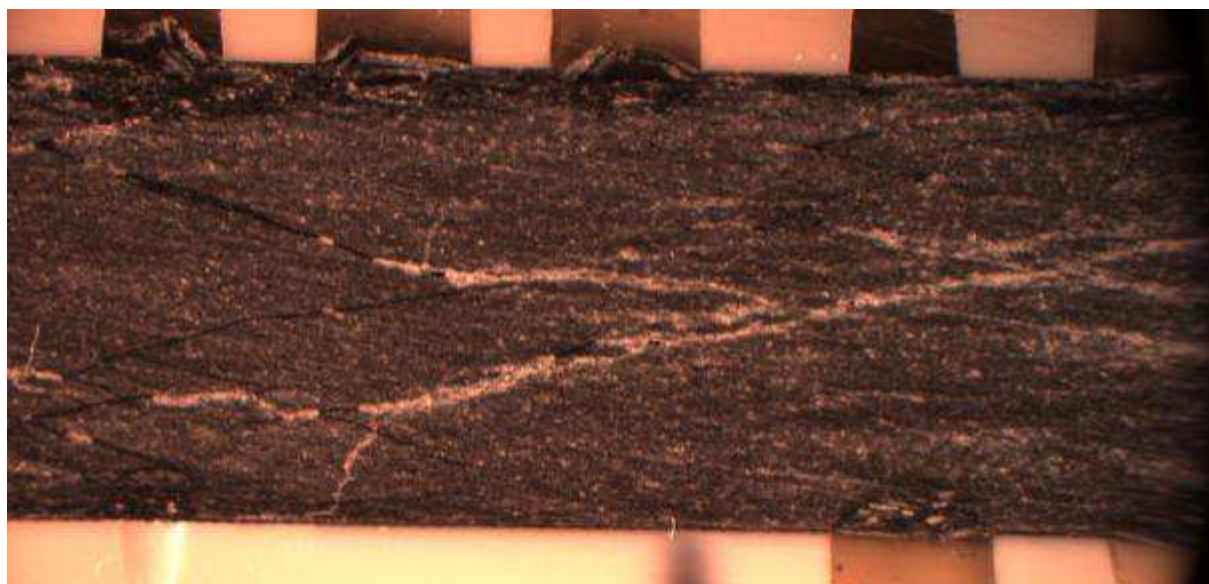


Figure 31 : Photographie d'une coupe transversale de l'échantillon BDR0-2

Il faut toutefois noter qu'un tel modèle peut être à l'origine d'un artefact lié à l'absence de la prise en compte des plaques trouées. Cependant, au regard des perturbations redox qu'aurait pu engendrer l'utilisation de fritté inox, notamment dans le cas du sélénium (voir chapitre V), la légère incertitude associée aux paramètres de diffusion semble générer un

artefact moins important quant à la représentativité des résultats obtenus au cours de cette étude.

III.2.2.2. Paramètres de diffusion de l'HTO et du $^{36}\text{Cl}^-$ au travers de l'OPA

La Figure 32 présente les flux normés et les cumuls aval ainsi que leurs modélisations respectives réalisées sur les échantillons PH4-16-1 et PH4-37-6 pour les deux traceurs conservatifs étudiés, HTO et $^{36}\text{Cl}^-$. Les courbes de flux et de cumuls obtenues sur les autres échantillons sont présentées en annexe 3.

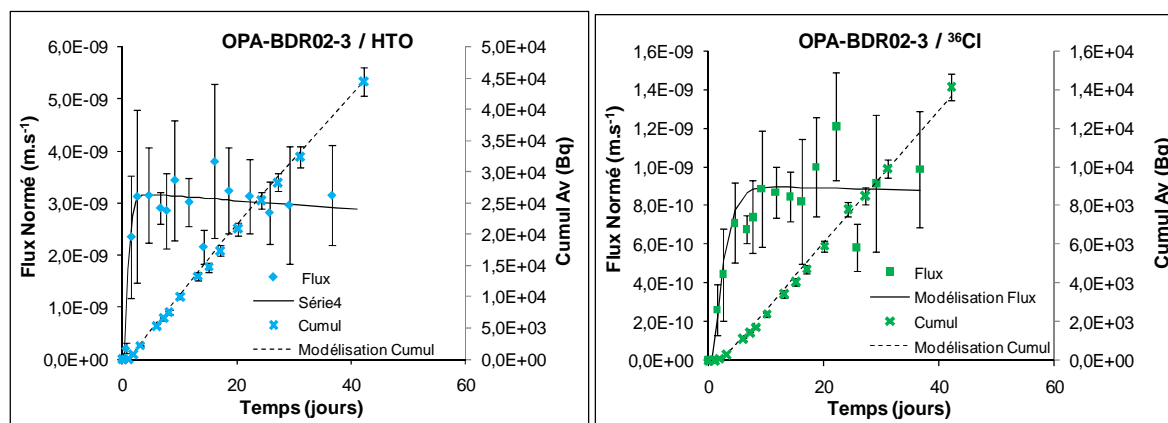


Figure 32 : Courbes de flux normé et cumul aval dans l'échantillon BDR2-3 pour les traceurs HTO (à droite) et $^{36}\text{Cl}^-$ (à gauche)

Les valeurs des paramètres de diffusion de l'HTO et du $^{36}\text{Cl}^-$ dans l'OPA obtenues suite aux modélisations sont présentées dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Valeurs des coefficients de diffusion effectifs et porosités accessibles de l'HTO et du $^{36}\text{Cl}^-$ lors des expériences de through-diffusion dans l'OPA

Echantillons	Traceurs	Atm.	HTO		$^{36}\text{Cl}^-$	
			$D_e \times 10^{12}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$\varepsilon_a(\text{HTO})$ (%)	$D_e \times 10^{12}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$\varepsilon_a(^{36}\text{Cl}^-)$ (%)
BDR2-1	I ⁻	N ₂ /CO ₂	22,2 [20,5-25]	23 [15-35]	4,5 [3,8-5,3]	25 [12-40]
BDR2-2	Se(IV)	N ₂ /CO ₂	28 [25-31]	18 [12-25]	10,8 [9,6-10,2]	12 [8-16]
BDR2-3	Se(IV)	N ₂ /CO ₂	23 [21-25]	23 [15-30]	6,5 [5,5-7,5]	17 [11-23]
BDR2-4	Se(IV)	N ₂ /CO ₂	26 [22-27,6]	20 [10-30]	11 [10,2-11,8]	15 [5-30]
BDR2-5	Se(IV)	O ₂	21 [19,5-23]	17 [8-30]	7,5 [6,8-8,2]	12 [8-18]
BDR2-6	Se(IV)	O ₂	22 [20-23,6]	20 [10-30]	5,6 [5-6,1]	13 [9-16]
BDR2-7	Se(VI)	N ₂ /CO ₂	22 [20-24]	15 [10-25]	6,8 [6,1-74]	13 [9-16]

Les résultats obtenus dans l'OPA présentent des valeurs de porosité accessible pour l'HTO comprises entre 15 et 23% et des valeurs de coefficient de diffusion comprises entre 21 et $29.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Malgré une variabilité des valeurs de porosité associée à l'incertitude induite par la présence des plaques trouées, les valeurs de D_e restent relativement homogènes, caractérisées par un écart type de 11%.

En ce qui concerne le traceur anionique de référence, le $^{36}\text{Cl}^-$, les valeurs de porosité accessible sont comprises entre 12 et 17%. Le résultat obtenu sur la cellule BDR2-1 présente une irrégularité. En effet, la porosité accessible au $^{36}\text{Cl}^-$ est supérieure à celle accessible au HTO. Or, un tel comportement illustre une rétention des chlorures. Nous considérerons donc ce résultat comme non représentatif du comportement des chlorures dans l'OPA. Les valeurs de coefficient de diffusion sont comprises entre 4,5 et $10.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. A l'inverse de l'HTO, ces valeurs indiquent un comportement diffusif du $^{36}\text{Cl}^-$ dans la formation de l'OPA plus hétérogène que celui de l'HTO, avec un écart type de 30% des valeurs des D_e au sein de la carotte.

En outre, nos valeurs de porosité accessibles sont bien supérieures à celles obtenues lors de précédentes études (Van Loon *et al.*, 2003a, Van Loon *et al.*, 2004a) qui présentent des valeurs comprises entre 5 et 8%. En raison de l'utilisation de frittés en inox, nous pouvons considérer que notre échantillon de référence est le BDR2-5. Ainsi, il apparaît qu'un échantillon non perturbé par la présence de plaques trouées présente malgré tout des valeurs de porosité accessible bien supérieures à celles obtenues par Van Loon *et al.* (2003a) et Van Loon *et al.* (2003b). La carotte étant très fortement fracturée, ce réseau de fracture pourrait être à l'origine des fortes valeurs obtenues. En outre, comme on a pu l'observer précédemment dans la partie III.2.1, la présence de plaques trouées peut être à l'origine d'une augmentation de la porosité apparente lors du traitement des résultats. L'effet conjoint des fracturations de la carotte et des plaques trouées seraient donc à l'origine des fortes valeurs de porosité. Néanmoins, ces perturbations étant constantes au cours de l'expérience, elles devraient influencer de façon équivalente sur le facteur roche de l' ^{125}I et du ^{75}Se . Comme la rétention de ces deux éléments est estimée par comparaison avec le $^{36}\text{Cl}^-$, on peut donc considérer que les valeurs de R_d de l' ^{125}I et du ^{75}Se seront peu perturbées.

Résumé du chapitre

Afin de limiter l'influence de l'hétérogénéité minéralogique lors de l'estimation des paramètres diffusifs de l'iode et du sélénium, nous avons réalisé des expériences de diffusion de deux traceurs non-réactifs, l'HTO et le $^{36}\text{Cl}^-$. Ce double traçage permet de mettre en évidence le phénomène d'exclusion anionique de chaque échantillon de roche étudié.

Dans l'argilite toarcienne de Tournemire, les résultats obtenus nous montrent une bonne homogénéité des propriétés de diffusion de l'HTO au sein de toute la formation, tandis que ceux du $^{36}\text{Cl}^-$ présentent une plus grande variabilité, due au phénomène d'exclusion anionique. Cette variabilité est particulièrement exacerbée entre les échantillons séparés verticalement par 20 m de distance. En outre, l'évaluation de l'influence de la force ionique sur la double couche nous a permis de confirmer une diminution de l'exclusion anionique lorsque la force ionique augmente. Néanmoins, la faible influence de la force ionique sur la porosité apparente du $^{36}\text{Cl}^-$ suggère que dans les argilites de Tournemire, la force ionique modifie principalement la constrictivité.

En ce qui concerne l'OPA, nous avons dans un premier temps montré que l'utilisation de plaques de maintien en Peek induisait une fracturation à l'interface eau/roche qui homogénéise la diffusion. Ainsi, lors du traitement analytique de nos résultats, nous avons préféré utiliser un modèle sans fritté. En outre, à l'instar du Toarcien supérieur, les résultats obtenus nous montrent une bonne homogénéité des propriétés de diffusion de l'HTO sur toute la série d'échantillon, tandis que ceux du $^{36}\text{Cl}^-$ présentent une plus grande variabilité. Il faut noter néanmoins qu'en raison de la fracturation des échantillons et de l'utilisation de plaques trouées en Peek, les valeurs de porosité de l'HTO et du $^{36}\text{Cl}^-$ sont supérieures à celles déterminées lors de précédentes études.

Chapitre IV : Migration de l'iode au travers de roches argileuses

IV.1 . Étude de la rétention des ions iodures : batch

IV.1.1. Cinétique de sorption des ions iodures

IV.1.1.1. Conditions anoxiques

L'étude de la cinétique de rétention des ions iodures en conditions anoxiques a été réalisée sur une période de 80 jours. La concentration initiale utilisée lors de ces expériences était de 10^{-6} mol.L⁻¹. Les résultats de l'évolution des valeurs du R_d en fonction du temps sont reportés dans la Figure 33. Du fait d'une rétention très faible, les valeurs de R_d sont globalement non-significatives au regard de leur incertitude, excepté les résultats obtenus dans les Schistes Cartons. Cependant, une tendance semble indiquer qu'un équilibre est atteint après 3 jours de rétention, particulièrement pour les Schistes Cartons et l'OPA.

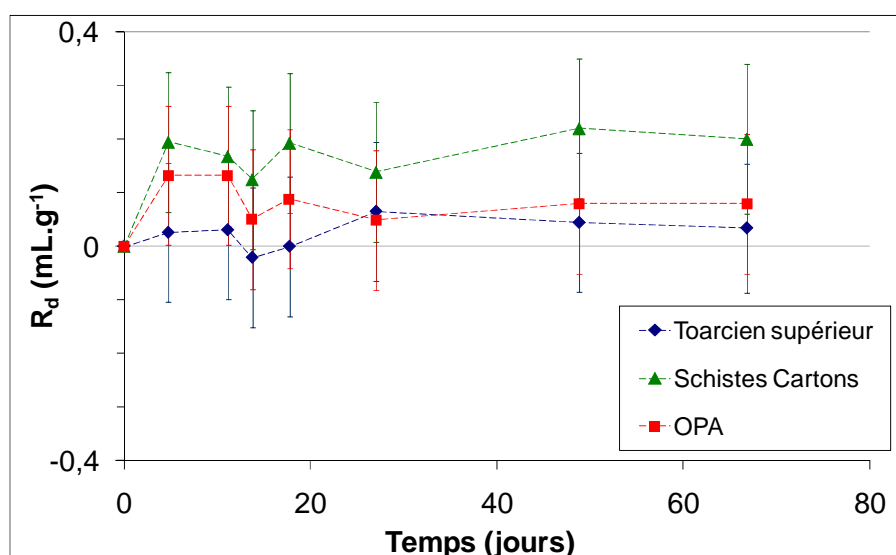


Figure 33 : Cinétique de sorption des ions iodures sur les argilites du Toarcien supérieur, les Schistes cartons et l'OPA.

IV.1.1.2. Conditions oxygènes

L'étude de la cinétique de rétention des ions iodures en conditions oxygènes a été réalisée sur une période de 180 jours. Les concentrations initiales utilisées lors de ces expériences étaient de 10^{-3} mol.L⁻¹ et de 10^{-6} mol.L⁻¹. Les résultats de l'évolution des valeurs du R_d en fonction du temps sont reportés dans la Figure 34. A une concentration initiale en iodure de 10^{-3} mol.L⁻¹, aucune rétention significative n'est à noter. Cependant, à 10^{-6} mol.L⁻¹, la cinétique de sorption indique une augmentation importante et continue du R_d jusqu'à 180 jours pour l'OPA et les argilites du Toarcien supérieur. Dans le cas des Schistes Cartons, la rétention des iodures semble atteindre un équilibre à partir de 110 jours. Pour des raisons liées

à la période de l'iode 125, l'étude de la sorption de l'iode en conditions oxydiques n'a pas pu être poursuivie au-delà de cette période.

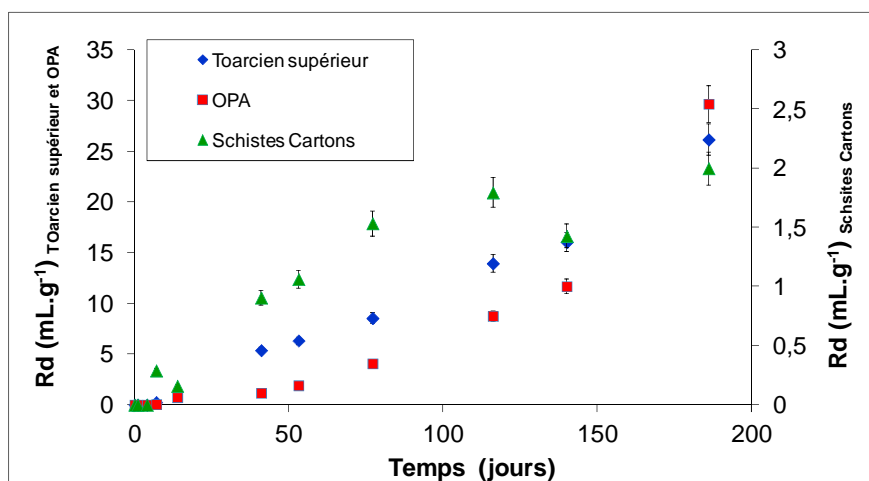


Figure 34 : Cinétique de sorption des ions iodures sur les argillites du Toarcien supérieur, les Schistes Cartons et l'OPA.

IV.1.2. Isothermes de sorption

IV.1.2.1. Conditions anoxiques

Les isothermes de rétention des ions iodures sur les argillites de Tournemire et sur l'OPA en conditions anoxiques ont été réalisées après une période de contact de 80 jours. La Figure 35 présente les résultats de rétention des iodures en fonction des concentrations initiales (C_i : de 10^{-7} à 10^{-4} mol.L⁻¹).

Quelle que soit la concentration initiale, les expériences réalisées sur les argillites du Toarcien supérieur et sur l'OPA ne montrent pas de rétention significative des iodures compte-tenu de l'importance des barres d'erreurs. Seules les valeurs de R_d déterminées sur les Schistes Cartons sont significatives, avec des valeurs deux fois plus importantes que celles mesurées sur l'OPA ou sur le Toarcien supérieur.

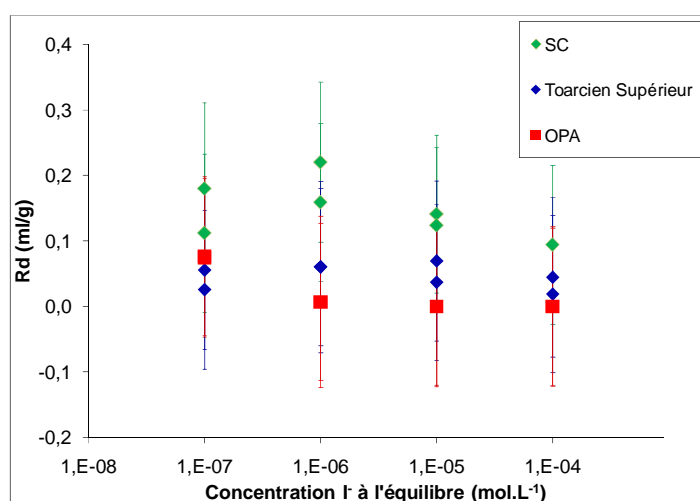


Figure 35 : Isothermes de sorption d'I en conditions anoxiques sur le Toarcien supérieur, les Schistes Cartons et l'OPA après 80 jours de contact

IV.1.2.2. Conditions oxyques

L'étude de la rétention des ions iodures sur les argilites de Tournemire et sur l'OPA en conditions oxyques a été réalisée après une période de 180 jours de contact. La gamme de concentration initiale utilisée lors de ces expériences était comprise entre 10^{-8} et 10^{-3} mol.L⁻¹. La Figure 36 présente les résultats de l'évolution des valeurs de R_d en fonction de la concentration "à l'équilibre" de I⁻ en solution dans les argilites du Toarcien supérieur avec une force ionique normale et une force ionique proche de celle de l'OPA, dans l'OPA et dans les Schistes Cartons. Il apparaît que les valeurs de R_d évoluent fortement en fonction de la concentration initiale en I⁻. Deux zones principales se distinguent sur ces isothermes :

- La première zone correspond aux plus faibles concentrations en I⁻. Les valeurs de R_d sont constantes, ce qui indique que le domaine de validité des isothermes linéaires est atteint.
- La seconde zone correspond à des concentrations plus élevées en I⁻. Les valeurs de R_d ne sont plus constantes et diminuent jusqu'à une valeur nulle lorsque les concentrations augmentent. Ce comportement indique la saturation d'un ou de plusieurs sites de sorption.

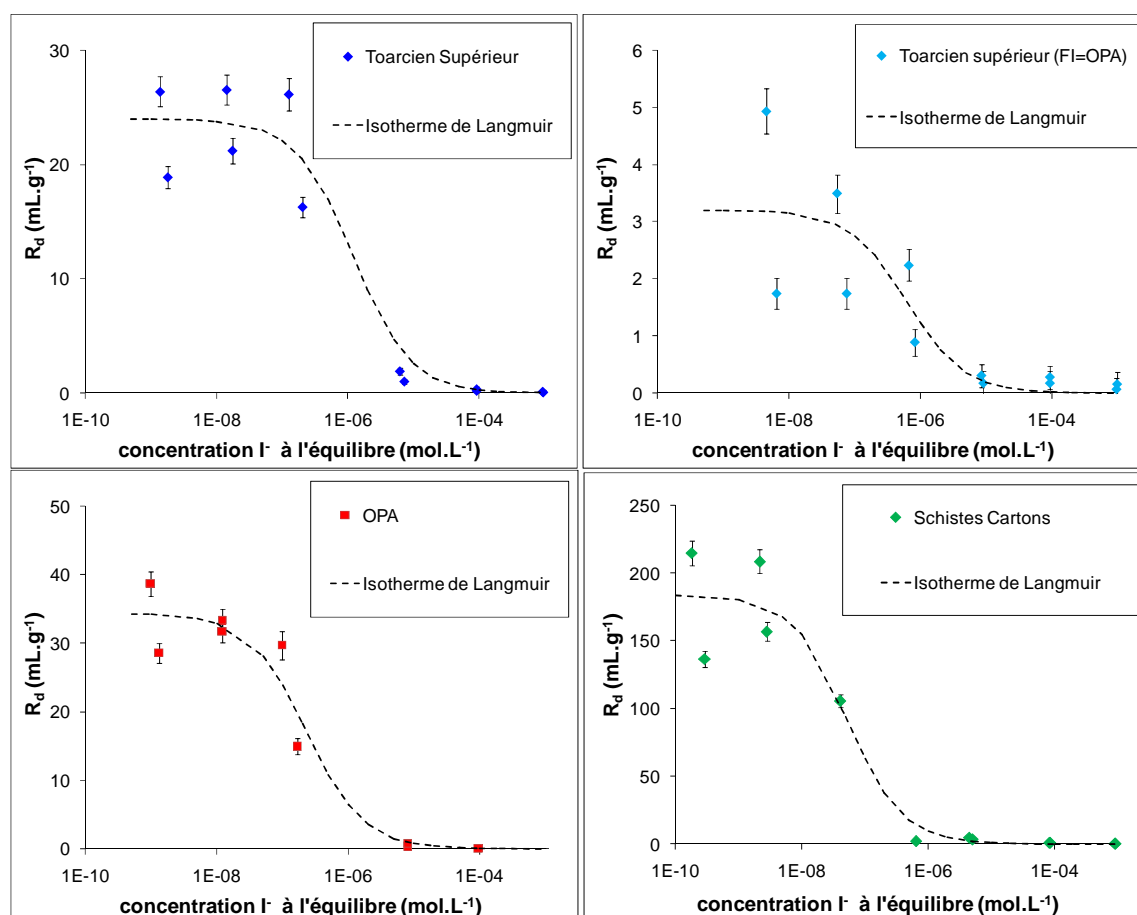


Figure 36 : Isothermes de rétention des iodures sur les argilites du Toarcien supérieur avec une force ionique normale (a) et une force ionique proche de celle de l'OPA, (b), (c) sur les Schistes Cartons et (d) sur l'OPA.

L'évolution des concentrations dans les quatre conditions expérimentales choisies peut être représentée au moyen d'un modèle de Langmuir. Les paramètres de ces modélisations sont reportés dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Paramètres de Langmuir 1 site lors de la rétention des I sur les roches argileuses en conditions oxydiques

Modèle Langmuir	Paramètres	Tournemire	Tournemire FI=OPA	OPA	Schistes Cartons
1site	K_{ads} (L/mol)	$8,3 \times 10^5$	$1,6 \times 10^6$	$4,4 \times 10^6$	$1,9 \times 10^7$
	C_{max} (mol/kg)	$2,9 \times 10^{-5}$	2×10^{-6}	$7,8 \times 10^{-6}$	$9,6 \times 10^{-6}$

Les valeurs de R_d obtenues présentent de grandes disparités d'une roche à l'autre. En effet, les valeurs de R_d varient entre 0 et 27 mL.g^{-1} pour les argilites du Toarcien supérieur, entre 0 et 5 mL.g^{-1} pour les argilites du Toarcien supérieur avec une eau porale proche de celle de l'OPA, entre 0 et 40 mL.g^{-1} pour l'OPA et entre 0 et 220 mL.g^{-1} pour les Schistes Cartons. La rétention des iodures devient significative en dessous d'une concentration à l'équilibre de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

IV.2 . Étude de la migration des ions iodures : Expériences de diffusion

IV.2.1. Résultats de through-diffusion

La Figure 37 présente les flux normés et le cumul aval ainsi que leurs modélisations respectives réalisées lors du traçage à l' ^{125}I des échantillons PH4-16-1, PH4-16-3, PH4-16-3, PH4-16-4, PH4-37-1, PH4-37-2, PH4-37-3 et PH4-37-4.

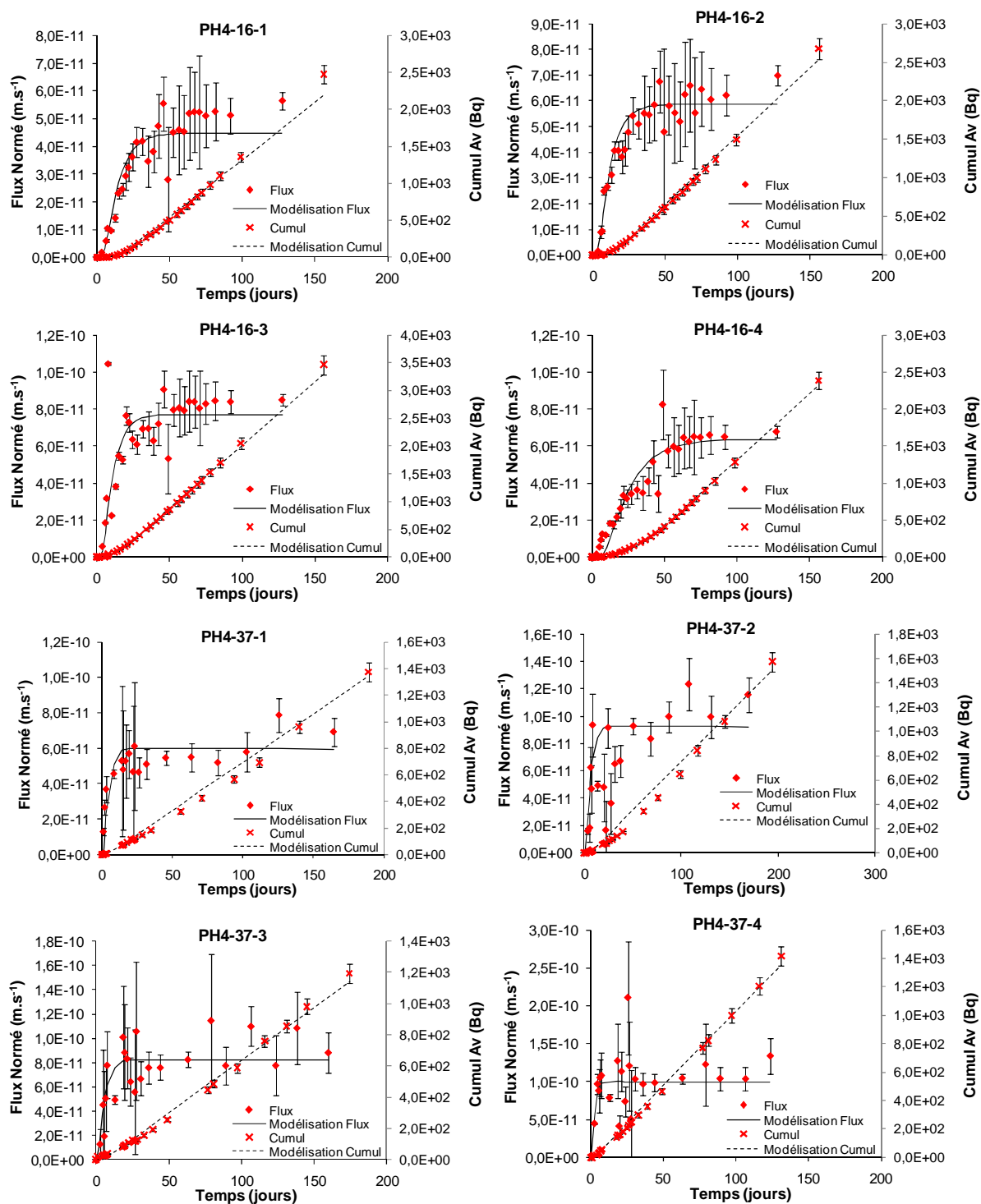


Figure 37 : Courbes des flux normés et cumuls aval du traceur ^{125}I pour les échantillons PH4-16-1, PH4-16-2, PH4-16-3, PH4-16-4, PH4-37-1, PH4-37-2, PH4-37-3 et PH4-37-4.

Le Tableau 25 présente les valeurs des paramètres de diffusion de l'I obtenues sur les échantillons de Tournemire et de l'OPA. Les résultats de l'HTO et du ^{36}Cl précédemment obtenus sont également reportés dans ce tableau.

Tableau 25 : Paramètres de diffusion de l'HTO, du $^{36}\text{Cl}^-$ et de de l' $^{125}\text{I}^-$ lors des expériences de through-diffusion dans le Toarcien Supérieur et l'OPA

Echantillons	$[\text{I}^-]$ mol.L^{-1}	Atmosphère	$D_e \times 10^{13} (\text{m}^2.\text{s}^{-1})$			Porosité (%)			$R_d(^{125}\text{I}^-)$ (mL.g^{-1})
			HTO	$^{36}\text{Cl}^-$	$^{125}\text{I}^-$	$\varepsilon_a(\text{HTO})$ (%)	$\varepsilon_a(^{36}\text{Cl}^-)$ (%)	$\alpha(^{125}\text{I}^-)$ (%)	
PH4-16-1	10^{-6}	N_2/CO_2	88 [79-97]	7,4 [6,2-8,5]	4,4 [4-5]	12 [10-16]	4,4 [3-6]	5,5 [4-7]	non significatif
PH4-16-2	10^{-5}	N_2/CO_2	79 [70-86]	7,6 [6,5-8,6]	5,1 [4,4-5,8]	11 [8,5-15]	3,6 [2,5-5,5]	4,5 [3-6,5]	non significatif
PH4-16-3	10^{-4}	N_2/CO_2	89 [81-97]	9 [8-10]	6,7 [6,2-7,3]	10 [8-14]	3,9 [2,5-5,5]	5,5 [4,5-7]	non significatif
PH4-16-4	10^{-3}	N_2/CO_2	76 [68-84]	7,3 [6,3-8,2]	5,6 [5,1-6,7]	12 [10-16]	3,8 [2,5-5,5]	10,5 [8-15]	0,026 [0,018-0,029]
PH4-37-1	10^{-6}	N_2/CO_2	68 [62-74]	4,7 [4,2-5,3]	2,8 [2,5-3,2]	14 [11-18]	2,5 [2-3]	2,5 [2-3]	non significatif
PH4-37-2	10^{-3}	N_2/CO_2	77 [70-84]	4,8 [4,3-5,5]	7 [6-8]	15 [11-18]	3,5 [2,5-5]	4,5 [3,5-7]	non significatif
PH4-37-3	10^{-6}	O_2	62 [58-66]	3 [2,6-3,4]	3 [2,7-3,2]	12 [10-16]	3 [2-4]	7,0 [5-9]	0,017 [0,002-0,029]
PH4-37-4	10^{-3}	O_2	77 [70-84]	3,8 [3,4-4,4]	3,5 [3,2-3,9]	15 [11-18]	3,5 [2-5]	4,0 [3-5]	non significatif
PH4-16-5	10^{-6}	N_2/CO_2	80 [75-90]	18 [16,5-20]	13,6 [12-15,3]	12 [10-15]	5 [3,5-6,5]	5,0 [4-7]	non significatif
BDR 2- 1	10^{-6}	N_2/CO_2	222 [205-250]	45 [38-53]	30	22 [15-35]	25 [12-40]	80,0	-

De même que pour le $^{36}\text{Cl}^-$, les valeurs des paramètres de diffusion du $^{125}\text{I}^-$ au travers des argilites de Tournemire présentent une hétérogénéité du comportement diffusif, hétérogénéité particulièrement marquée entre les échantillons issus du niveau 16m et ceux issus du niveau 37m. En effet les valeurs des D_e varient entre $4,4$ et $6,7 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 16m contre $2,8$ et $7 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 37m. En outre, le D_e ($^{125}\text{I}^-$) est globalement plus faible que le D_e ($^{36}\text{Cl}^-$). Cette différence de comportement pourrait être expliquée par un rayon ionique de l'iode supérieur à celui du chlore, respectivement 216 nm contre 180 nm. Néanmoins, l'échantillon PH4-37-2 présente un comportement particulier avec une valeur de D_e ($^{125}\text{I}^-$) plus importante que celle du D_e ($^{36}\text{Cl}^-$). Nous n'avons aucun élément pour expliquer l'évolution anormale du ratio D_e ($^{125}\text{I}^-$) / D_e ($^{36}\text{Cl}^-$) de cet échantillon.

La comparaison des valeurs des porosités entre l'iode et le chlore montre que les valeurs α ($^{125}\text{I}^-$) sont toujours supérieures ou égales à celles du ε_a ($^{36}\text{Cl}^-$) et ce, quelles que soient les conditions atmosphériques, oxiques ou anoxiques. Toutefois, les incertitudes associées à ces valeurs de porosité rendent la majorité de ces différences non-significatives, ce qui induit que la sorption des iodures n'est pas significative. Cependant, deux cellules ont indiqué la présence d'une rétention significative des iodures – la cellule PH4-16-4, réalisée avec une forte concentration en I^- ($10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) en conditions anoxiques, et la cellule PH4-37-3, réalisée avec une faible concentration en I^- ($10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) en conditions oxiques.

En conditions anoxiques, l'observation d'une rétention des iodures à une concentration élevée est en contradiction avec les résultats obtenus précédemment par Bazer Bachi *et al.* (2006) lors d'expériences de through-diffusion et par Wittebroodt *et al.* (2008) lors d'expériences de diffusion radiale. Ces études ont en effet montré une rétention significative de l'iode à de faibles concentrations ($\leq 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Cependant, nos expériences complémentaires de rétention en batch et de diffusion en conditions oxiques et anoxiques (PH4-37-2 et PH4-37-4) n'ont pas mis en évidence une rétention significative des iodures à une concentration de $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ces résultats complémentaires tendent à montrer que la sorption des iodures observée sur la cellule PH4-16-4 ne serait pas représentative du comportement de l'iode au sein de la formation argileuse toarcienne de Tournemire. Une hétérogénéité minéralogique (présence d'une quantité de matière organique plus importante), ou des artefacts expérimentaux tels qu'une oxydation de la roche, ou encore l'existence d'une activité bactérienne pourraient être à l'origine du comportement singulier de l'iode dans cet échantillon. Les autres expériences de diffusion réalisées en conditions anoxiques n'ont pas présenté de sorption significative, à faible comme à forte concentration.

Les résultats de diffusion des iodures en conditions oxiques montrent une rétention significative des iodures à faible concentration uniquement. Cette observation est en accord avec les résultats obtenus précédemment par Bazer Bachi *et al.* (2006) et Wittebroodt *et al.* (2008). En outre, le facteur capacité de roche des iodures déterminé au cours de cette étude à faible concentration est du même ordre de grandeur que celui estimé par Wittebroodt *et al.* (soumis), respectivement 7% et 6,7%.

Cette constatation tendrait à montrer que la réalisation des études précédentes sous une atmosphère libre (Bazer-Bachi *et al.*, 2006 ; Descostes *et al.*, 2008, Savoye *et al.*, 2006 et Wittebroodt *et al.*, soumis) a pu induire un artefact quant à l'estimation du R_d de l'iode qui a probablement été surestimé.

En outre, l'étude de la diffusion de l' $^{125}\text{I}^-$ à une grande force ionique, d'après la théorie de la double couche, devrait diminuer l'effet d'exclusion anionique et ainsi, rendre accessible

certaines phases minérales qui ne l'étaient pas à une plus faible force ionique. Néanmoins, les résultats obtenus sur la cellule PH4-16-5 ne présentent pas de rétention significative des iodures malgré une force ionique dix fois supérieure aux autres cellules, confirmant ainsi l'absence de rétention en conditions anoxiques observée en batch et sur les cellules de diffusion.

De même que pour le $^{36}\text{Cl}^-$, les résultats de diffusion des iodures à travers le Toarcien supérieur avec une eau porale proche de celle de l'OPA montrent une augmentation de la valeur du D_e de l' $^{125}\text{I}^-$ par rapport aux expériences réalisées avec une eau porale ($\text{FI} = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$). Le facteur capacité de roche de l'iode étant égal à la porosité accessible aux chlorures, nous ne notons pas de rétention de l'iode dans de telles conditions expérimentales.

L'échantillon d'OPA étudié ici ne sera pas discuté en raison du comportement irrégulier du $^{36}\text{Cl}^-$ qui montre une rétention du traceur supposé conservatif. Dans ces conditions, la rétention significative de l'iode identifiée sur cet échantillon ne peut pas être considérée comme représentative du comportement des iodures dans l'OPA.

IV.2.2. Résultats d'out-diffusion

La méthode d'out-diffusion n'a été appliquée qu'à la série Tournemire 37 m. La Figure 38 présente les flux normés et les activités cumulées obtenus sur les réservoirs amont et aval. Le Tableau 26 présente les paramètres de diffusion estimés suite aux modélisations effectuées conjointement sur les résultats de flux et de cumul.

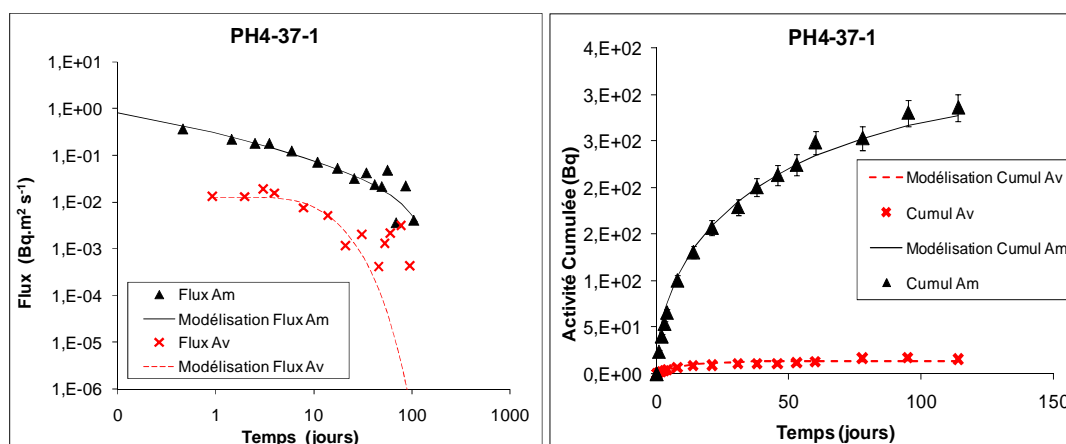


Figure 38 : Courbes des flux (à gauche) et cumuls (à droite) du traceur $^{125}\text{I}^-$ pour l'échantillon PH4-37-1 déterminées lors de la phase d'out-diffusion

Nous pouvons noter que les paramètres de diffusion obtenus dans les réservoirs amont et les réservoirs aval présentent des valeurs très différentes. En effet, les valeurs de D_e varient de $2,5 \cdot 10^{-13}$ à $7,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans les réservoirs amont contre une variation de $3 \cdot 10^{-13}$ à $7 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans les réservoirs aval. Il en va de même pour les R_d dont les valeurs sont 3 à 15 fois plus élevées dans les réservoirs amont que dans les réservoirs aval.

Tableau 26 : Valeurs de coefficient de diffusion effectif et de porosité accessible de l'¹²⁵I estimées à partir des expériences d'out-diffusion

Echantillons	[I-] mol.L ⁻¹	Conditions Redox	réservoir amont		réservoir aval	
			D _e (x10 ¹³ m ² .s ⁻¹)	R _d (¹²⁵ I) (mL.g ⁻¹)	D _e (x10 ¹³ m ² .s ⁻¹)	R _d (¹²⁵ I) (mL.g ⁻¹)
PH4-37-1	10 ⁻⁶	N ₂ /CO ₂	7,5 [6-9]	0,73 [0,67-0,83]	4 [3-5]	0,05 [0,02-0,07]
PH4-37-2	10 ⁻³	N ₂ /C O ₂	2,5 [1,7-3,3]	0,09 [0,71-1,21]	3 [2-4]	0,02 [0-0,04]
PH4-37-3	10 ⁻⁶	O ₂	5 [4-6]	1,25 [1,1-1,35]	7 [6-9]	0,11 [0,1-0,13]
PH4-37-4	10 ⁻³	O ₂	5,5 [4,5-6,5]	0,29 [0,26-0,32]	7 [6-8]	0,08 [0,06-0,09]

IV.2.3. Paramètres physico-chimiques

IV.2.3.1. Suivi de la chimie

Nous avons réalisé un suivi régulier des concentrations des anions et cations majeurs ainsi que des valeurs de pH des solutions des réservoirs amont et aval pour les 4 cellules de la série Tournemire 16 m. Les résultats de ce suivi sont présentés dans la Figure 39. Aucune modification majeure de la composition de l'eau porale au cours du temps n'est remarquée.

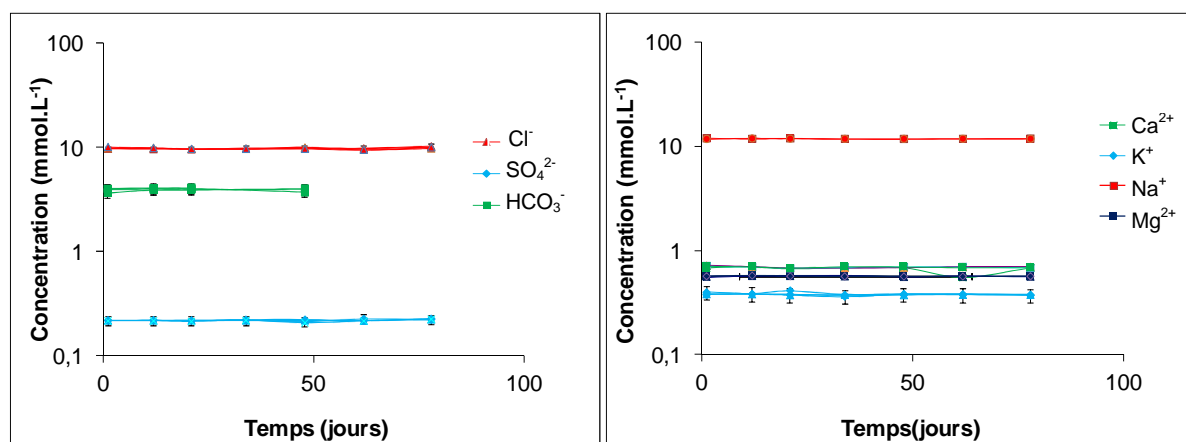


Figure 39 : Suivi de la composition chimique de l'eau porale des échantillons PH4-16-1 à PH4-16-4

En raison du caractère chronophage d'un tel suivi, les analyses de la chimie de l'eau des autres séries n'ont été réalisées qu'à la fin de chaque phase de diffusion. Les résultats de ces analyses sont présentés en annexe 3. Ces observations nous permettent d'écarter l'influence de processus de dissolution/précipitation qui aurait pu biaiser l'interprétation du comportement des iodures au travers des roches argileuses.

IV.2.3.2. Spéciation de l'iode

Nous avons effectué des analyses de l'état d'oxydation de l'iode dans :

- La source commerciale d' $^{125}\text{I}^-$ afin de déterminer l'état d'oxydation préalable aux expériences de diffusion ;
- Les réservoirs amont après 30 jours de diffusion et à la fin de la phase de through-diffusion ;
- Les solutions de redopage après 365 jours. En effet, l'activité en $^{125}\text{I}^-$ dans les réservoirs amont suite aux expériences de diffusion étant trop faible, on a choisi les solutions de redopage comme témoin pour suivre l'état d'oxydation de l'iode.

Le Tableau 27 présente les résultats des analyses de spéciation de l'iode.

Tableau 27 : Répartition de l'état d'oxydation de l'iode dans les témoins et les échantillons

Echantillon	[I-] (mol.L ⁻¹)	Conditions Redox	$^{125}\text{I}^-$ (%)	$^{125}\text{IO}_3^-$ (%)
PH4-37-1 30 jours	10 ⁻⁶	N ₂ /CO ₂	> 99,8	< à la L.Q.
PH4-37-1 240 jours	10 ⁻⁶	N ₂ /CO ₂	> 99	< à la L.Q.
PH4-37-2 30 jours	10 ⁻³	N ₂ /CO ₂	> 99,8	< à la L.Q.
PH4-37-2 240 jours	10 ⁻³	N ₂ /CO ₂	> 98	< à la L.Q.
PH4-37-3 30 jours	10 ⁻⁶	O ₂	> 99,7	< à la L.Q.
PH4-37-3 240 jours	10 ⁻⁶	O ₂	> 97	< à la L.Q.
PH4-37-4 30 jours	10 ⁻³	O ₂	> 99,6	< à la L.Q.
PH4-37-4 240 jours	10 ⁻³	O ₂	> 99	< à la L.Q.
PH4-16-5 30 jours	10 ⁻⁶	N ₂ /CO ₂	> 99,2	< à la L.Q.
PH4-16-5 240 jours	10 ⁻⁶	N ₂ /CO ₂	> 96,5	< à la L.Q.
BDR02-1 30 jours	10 ⁻⁶	N ₂ /CO ₂	> 99,6	< à la L.Q.
BDR02-1 240 jours	10 ⁻⁶	N ₂ /CO ₂	> 98	< à la L.Q.
Source Commerciale d' $^{125}\text{I}^-$	10 ⁻⁴	O ₂	> 99,4	< à la L.Q.
Témoin 1 (TRNM O ₂)	10 ⁻⁶	O ₂	> 98,5	< à la L.Q.
Témoin 2 (TRNM O ₂)	10 ⁻³	O ₂	> 98	< à la L.Q.
Témoin 3 (TRNM N ₂ /CO ₂)	10 ⁻⁶	N ₂ /CO ₂	> 99	< à la L.Q.
Témoin 4 (TRNM N ₂ /CO ₂)	10 ⁻³	N ₂ /CO ₂	> 98	< à la L.Q.
Témoin 5 (TRNM FI=OPA)	10 ⁻⁶	N ₂ /CO ₂	> 97	< à la L.Q.
Témoin 6 (OPA)	10 ⁻⁶	N ₂ /CO ₂	> 98	< à la L.Q.

L'état initial de la source commerciale d' ^{125}I était à plus de 99,6% sous la forme d'iodures. Aucune oxydation significative des iodures n'a été détectée. Ainsi, nous pouvons considérer que l'état d'oxydation de l'iode au cours des expériences de diffusion était principalement sous la forme d'iodures. Il faut noter qu'en raison de la décroissance radioactive de l' ^{125}I , les résultats obtenus à 240 jours et à 365 jours sont moins précis que ceux obtenus à 30 jours. Néanmoins, nous n'avons pas mis en évidence une quelconque présence significative d' ^{125}I iodate. Les expériences réalisées en BAG ont donc bien été préservées de l'oxydation, tandis qu'en conditions oxiques, les thiosulfates semblent avoir maintenu l'état d'oxydation de l'iode sous sa forme $-\text{I}$.

IV.3 . Discussion

IV.3.1. Influence de la minéralogie sur la rétention des iodures

L'étude de la migration de l'iode au travers de l'OPA n'est pas considérée comme représentative de la formation argileuse, du fait notamment de la rétention du traceur anionique non réactif, le $^{36}\text{Cl}^-$; on ne peut donc pas utiliser les expériences de diffusion pour évaluer l'influence de la minéralogie sur le comportement migratoire des iodures. Seuls les résultats obtenus au moyen des expériences en batch seront utilisés.

On a reporté dans la Figure 40 les valeurs de rapport de distribution (R_d) obtenues lors des expériences en batch en BAG.

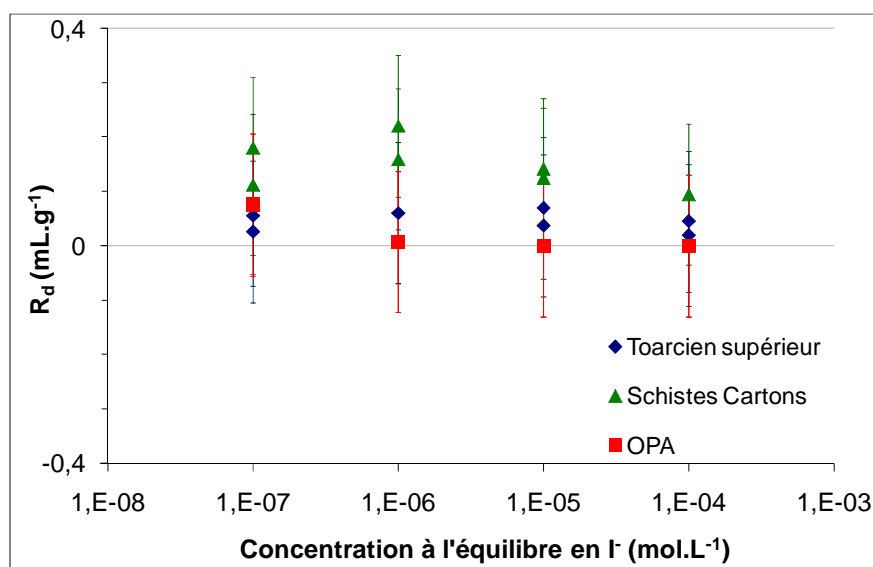


Figure 40 : Isothermes de sorption d'I en conditions anoxiques sur le Toarcien supérieur, les Schistes Cartons et l'OPA après 80 jours de contact

Les teneurs totales d' ^{127}I naturel mesurées par attaque acide sur des échantillons d'argilite de Tournemire sont de l'ordre de $0,75 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Wittebroodt, 2009). Ainsi, aux plus faibles concentrations – 10^{-6} et $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ – le processus d'échange isotopique proposé par Tournassat *et al.* (2007) peut être envisagé. Or, l'absence de sorption significative dans les échantillons de l'OPA et du Toarcien supérieur semble confirmer les observations de Claret *et*

al. (2010) réalisées dans le COx, à savoir que l'iode présent dans les roches argileuses indurées n'est pas disponible pour les processus d'échange isotopique.

Les Schistes Cartons, caractérisés par une concentration en matière organique naturelle (MON) supérieure d'un facteur cinq à dix vis-à-vis des argilites du Toarcien supérieur ou de l'OPA, montrent une sorption des iodures certes faible, mais néanmoins significative pour des concentrations inférieures à 10^{-5} mol.L⁻¹. Dans la mesure où l'on a préparé de façon similaire les échantillons – conservation des carottes sous résine, découpe/broyage et expériences en BAG – les artefacts expérimentaux devraient être équivalents pour les trois roches étudiées. Même si l'hypothèse d'une légère oxydation de la pyrite reste plausible, l'augmentation de la rétention des iodures en conditions anoxiques semble être associée à la présence de MON en plus grande quantité. Ainsi, en condition de stockage *in situ*, la MON semble être la principale phase à l'origine de la rétention des iodures. Cette hypothèse est appuyée par de précédentes études qui ont mis en évidence le rôle de la matière organique, et plus particulièrement des substances humiques, dans la rétention des iodures (Bors *et al.*, 1988 ; Sheppard et Thibault, 1992 ; Yoshida *et al.*, 1998, Steinberg *et al.*, 2008). Les études spectroscopiques menées par Reiller *et al.* (2005) et Schlegel *et al.* (2006) montrent que la majorité de l'iode est liée à la matière organique par des liaisons covalentes. Cette observation pourrait expliquer le caractère irréversible de la sorption de l'iode observée par Descostes *et al.* (2008) et Wittebroodt *et al.* (2008).

En outre, le contrôle de la chimie de l'eau montre peu de variations, notamment pour les carbonates et le pH. Ainsi, un artefact tel que la co-précipitation des iodures avec les carbonates (Claret *et al.*, 2010) semble peu probable. De même, le contrôle de la spéciation des témoins n'indique pas d'oxydation des iodures en iodates.

On a reporté dans la Figure 41 les valeurs de rapport de distribution (R_d) obtenues lors des expériences en batch réalisées à l'air.

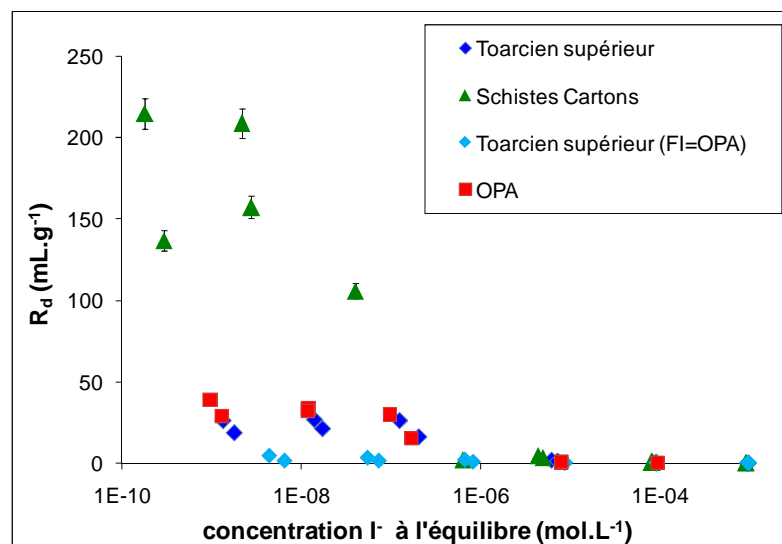


Figure 41 : Isothermes de sorption d'I en conditions oxiques sur le Toarcien supérieur, les Schistes Cartons et l'OPA après 180 jours de contact

La comparaison de la sorption des iodures en conditions oxiques et anoxiques permet d'éliminer l'hypothèse de l'échange isotopique pour expliquer les importantes valeurs de R_d observées en conditions oxiques. Le suivi de la chimie de l'eau en conditions oxiques a permis, de même qu'en conditions anoxiques, de mettre en évidence la stabilité des

concentrations en carbonate ainsi que l'absence d'oxydation des témoins conservés à l'air libre. Les valeurs de R_d semblent donc bien représentatives d'un phénomène de rétention des iodures sur les argilites de Tournemire et l'OPA, et non pas d'un artefact lié à une co-précipitation des iodures avec les carbonates ou d'une oxydation des iodures en iodates.

La comparaison entre les résultats des échantillons du Toarcien supérieur et ceux des Schistes Cartons indique une augmentation des valeurs de R_d d'un facteur proche de huit (de $23 \pm 5 \text{ mL.g}^{-1}$ à $180 \pm 40 \text{ mL.g}^{-1}$) lorsque la proportion de MON augmente. Cette observation tendrait à mettre en évidence le rôle de la MON des roches argileuses dans la rétention des iodures, conformément aux résultats obtenus en conditions anoxiques. A notre connaissance, l'oxydation de la matière organique due à la présence d'oxygène n'entraîne pas d'augmentation de la rétention des iodures par un facteur mille. Cependant, Boisson *et al.* (2001) ont précisé que la MON des argillites de Tournemire était mélangée à la pyrite, particulièrement pour ce qui concerne les Schistes Cartons. Ainsi, la rétention observée sur les Schistes Cartons pourrait être imputable à une importante présence de pyrite (2 à 10 %), oxydée dans les conditions oxiques. Les valeurs de R_d similaires obtenues dans l'OPA et le Toarcien supérieur – deux roches contenant 1% de pyrite – confirmeraient le rôle de la pyrite oxydée en tant que principale phase minérale à l'origine de la rétention des iodures dans ces roches argileuses indurées. Ces résultats sont appuyés par une récente étude d'Aimoz *et al.* (2011) qui montre que les iodures sont uniquement sorbés sur les phases oxydées de la pyrite. Dans le cadre d'un stockage géologique profond, les conditions réductrices *in-situ* devraient maintenir la pyrite sous une forme réduite.

L'étude des résultats obtenus sur les argilites du Toarcien supérieur indique une diminution du R_d par un facteur sept (de $23 \pm 5 \text{ mL.g}^{-1}$ à $3,5 \pm 1,5 \text{ mL.g}^{-1}$) lorsque la force ionique augmente. Cette observation met en évidence une probable compétition des ions iodures avec les chlorures ou sulfates, qui voient respectivement leur concentration augmenter par un facteur quinze et quarante.

Si les expériences en batch ont permis d'identifier la pyrite et la MON comme les principales phases minérales à l'origine de la rétention des iodures, l'une en conditions oxiques et l'autre en conditions anoxiques, l'extrapolation du comportement des iodures au contact d'une roche broyée à celui d'une roche intacte reste complexe. En effet, la forme pulvérulente de la roche lors de ces expériences rend accessible des phases qui ne le sont d'ordinaire pas lors de la diffusion dans une roche intacte. Cela pourrait ainsi conduire à surestimer les valeurs de R_d (Van Loon *et al.*, 2003).

IV.3.2. Comparaison de la through-diffusion et de l'out-diffusion

On a reporté dans la Figure 42 les valeurs des paramètres de diffusion de l'iode estimées dans la série 37 m au moyen des expériences de through-diffusion et d'out-diffusion. Ces expériences de diffusion réalisées sur les argilites du Toarcien montrent des valeurs de facteur capacité de roche (α) déterminées aux faibles concentrations, supérieures à celles déterminées aux fortes concentrations. Cela nous a permis dans un premier temps de confirmer l'influence des conditions expérimentales sur la rétention des iodures, notamment l'effet de l'oxydation de la roche et de la concentration initiale en iode. L'influence de la concentration en iode a été largement documentée par de précédentes études (Bazer-Bachi *et al.*, 2006 ; Descostes *et al.*, 2008 ; Wittebroodt *et al.*, 2008 ; Wittebroodt *et al.*, soumis) et

conforte nos observations : de faibles concentrations en iodures favorisent la rétention de cet élément.

En outre, la comparaison des résultats des expériences de diffusion des iodures en conditions oxydiques et anoxiques au travers de roches argileuses a montré une augmentation de la rétention en conditions oxydiques, probablement liée à l'oxydation de la pyrite, comme les résultats des batch ont pu le confirmer.

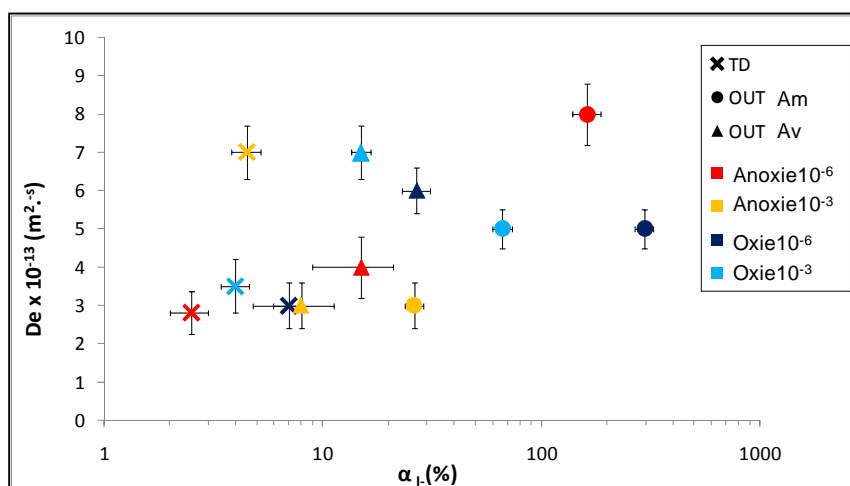


Figure 42 : Comparaison des paramètres de diffusion des iodures (D_e et α) obtenus par through-diffusion et out-diffusion dans la série Tournemire 37m

Cependant, nous obtenons des différences significatives entre les résultats de through-diffusion et d'out-diffusion. On a représenté sur la Figure 43 l'activité cumulée obtenue en amont et en aval sur l'échantillon PH4-37-1 (BAG, $[I]=10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$), ainsi que les modélisations obtenues avec les paramètres de diffusion estimés d'après les expériences de through-diffusion.

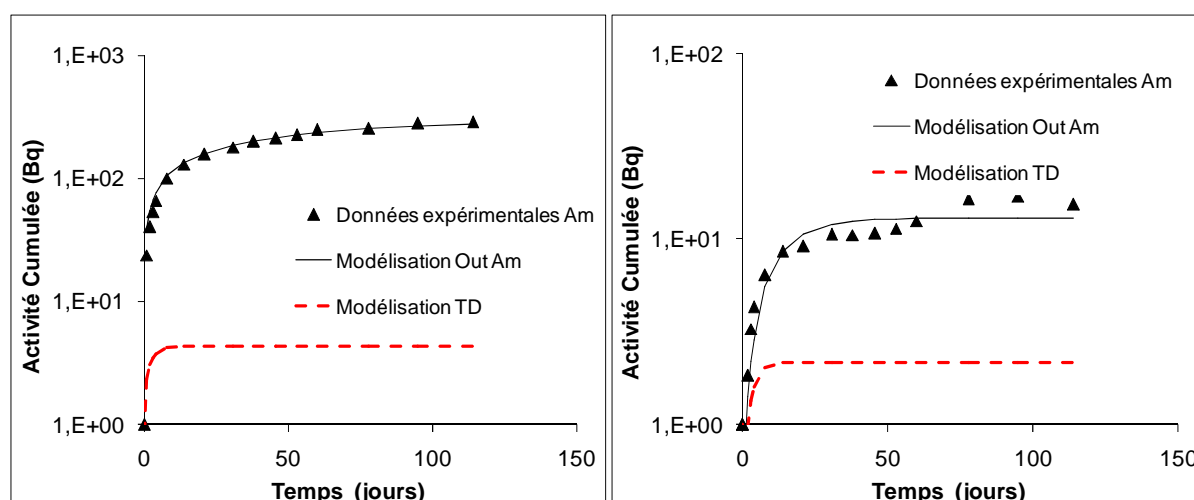


Figure 43 : Comparaison des résultats d'out-diffusion avec des modélisations calibrées sur les résultats de through-diffusion obtenus sur l'échantillon PH4-37-1 (BAG, $[I]=10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$)

On remarque une très nette différence entre les résultats d'out-diffusion et les résultats de through-diffusion, particulièrement exacerbée dans le réservoir amont. En termes de bilan

de masse, en amont, l'activité extraite de la roche lors de l'out-diffusion est près de cent fois supérieure à celle estimée d'après les expériences de through-diffusion. Dans le cas de l'out-diffusion aval, le bilan de masse indique une différence d'un facteur dix. Au regard de ces bilans de masse, il apparaît clairement qu'un phénomène de sorption plus ou moins exacerbé s'est produit lors des expériences de through-diffusion, que ce soit en conditions oxiques ou en conditions anoxiques.

Une première hypothèse peut être avancée afin d'expliquer les différences observées entre les expériences de through-diffusion et d'out-diffusion. Celle-ci est relative aux principes de chaque technique. En effet, lors des expériences de through-diffusion, nous estimons le facteur capacité de roche des iodures sur une plage de temps réduite lors du seul régime transitoire. En fonction des valeurs de D_e et de l'épaisseur des échantillons, ce régime a varié au cours de nos expériences entre 10 et 50 jours. En ce qui concerne les expériences d'out-diffusion, la valeur du facteur capacité de roche de l'iode est estimée à partir de la phase où les concentrations ont atteint l'équilibre. Lors de nos expériences, la durée de cette phase a été supérieure à 240 jours. Or, rappelons que les expériences en batch en conditions oxiques ont montré un probable contrôle cinétique de la sorption des iodures : l'équilibre de sorption n'est en effet toujours pas atteint à l'issue de 180 jours de contact. Ainsi, si d'un côté, le régime de diffusion transitoire de la through-diffusion est trop rapide pour mettre en évidence la présence d'une sorption, l'évaluation de la désorption par out-diffusion suite à 240 jours de diffusion des iodures pourrait mettre en évidence une sorption contrôlée cinétiquement.

En outre, on note une grande différence des valeurs de R_d obtenues suite aux modélisations des résultats d'out-diffusion aval et amont. De précédentes études (Van Loon *et al.*, 2004 ; Glaus *et al.*, 2008) avaient déjà remarqué des différences de comportement entre les réservoirs amont et aval lors de phases d'out-diffusion menées sur l'OPA.

Les valeurs de R_d en conditions anoxiques estimées suite aux expériences d'out-diffusion sont comparées à celles estimées en batch dans le Tableau 28. On remarque que les valeurs de R_d out-diffusion aval sont comparables à celles déterminées par batch, tandis que celles déterminées par out-diffusion amont sont dix fois plus élevées. En considérant que les expériences en batch exacerbent les processus de rétention au regard des expériences en roche compacte, la comparaison des batch et de l'out-diffusion amont laisse à penser que les fortes valeurs de R_d déterminées lors de l'out-diffusion en amont sont le reflet d'autres processus non pris en compte dans le modèle de traitement de l'out-diffusion.

Tableau 28 : Comparaison des valeurs de R_d d'out-diffusion à celles de batch, en conditions anoxiques avec $[I] = 10^{-6} \text{ mol.L}$

Expériences	$[I]$ mol L^{-1}	conditions atmosphériques	$R_d(^{125}\text{I})$ (mL.g^{-1})
Out Am	10^{-6}	N_2/CO_2	0,73 [0,67-0,83]
Out Av	10^{-6}	N_2/CO_2	0,05 [0,02-0,07]
Batch	10^{-6}	N_2/CO_2	0,05 [0-0,18]

Les données présentées dans la littérature ainsi que celles obtenues au cours de notre étude permettent d'identifier trois processus qui ne sont pas pris en compte par la solution

semi-analytique de l'out-diffusion et qui, par conséquent, pourraient perturber le traitement de nos résultats.

Le premier processus est relatif à la cinétique de sorption (discuté ci-dessus). En effet, si Bazer-Bachi *et al.* (2006) ont montré que la sorption des iodures était contrôlée cinétiquement, il en va sûrement de même pour leur désorption. Ainsi, une lente désorption serait à l'origine d'un premier artefact dans l'analyse de nos données.

Le second processus mis en cause est l'influence de la concentration sur la sorption des iodures. En effet, le modèle considère une rétention linéaire, alors que nos résultats et des études antérieures (Bazer-Bachi *et al.*, 2006 ; Descostes *et al.*, 2008 ; Wittebroodt *et al.*, 2008 ; Wittebroodt *et al.*, soumis) montrent que la rétention est fonction de la concentration.

Enfin, le troisième processus qui n'est pas pris en compte par le traitement semi-analytique de nos résultats est relatif au caractère irréversible de la sorption de l'iode. En effet, lors d'études de désorption et d'out-diffusion, plusieurs auteurs (Savoye *et al.*, 2006 ; Descostes *et al.*, 2008 ; Wittebroodt *et al.*, 2008) ont souligné le caractère irréversible, ou à cinétique de désorption très lente, de la rétention d'une partie des iodures initialement sorbés. Comme l'out-diffusion s'intéresse à la désorption des iodures, la présence d'une fraction d'iode, retenue à la roche de façon irréversible, modifie le bilan de masse. Par conséquent, les résultats de R_d que l'on a obtenus sont probablement sous-évalués. Ainsi, bien que la rétention observée au cours de la phase d'out-diffusion soit significative, il reste difficile de conclure quant à la valeur de cette rétention.

Résumé du Chapitre

Afin de déterminer le comportement de l'iode dans des roches argileuses indurées, nous avons réalisé des expériences de rétention (batch) et de diffusion (through-diffusion et out-diffusion), en conditions oxiques et anoxiques.

Les expériences en batch en conditions anoxiques n'ont pas permis de mettre en évidence une sorption significative des iodures dans le Toarcien supérieur ainsi que dans l'OPA. Seuls les Schistes Cartons ont présenté des valeurs de R_d significatives, quoique très faibles (R_d compris entre 0,1 et 0,2 mL.g⁻¹). L'absence de rétention des iodures aux plus faibles concentrations confirme les résultats observés par une précédente étude dans le COx, à savoir que l'iode naturel présent dans la roche n'est pas disponible pour des processus d'échanges isotopiques. En outre, la sorption significative des iodures dans les Schistes Cartons confirmerait l'implication de la MON dans la rétention de l'iode dans le cas d'un stockage en milieu géologique profond.

Les expériences en batch en conditions oxiques ont montré quant à elles que la sorption des iodures pouvait être représentée par un modèle de Langmuir. Ainsi, aux plus grandes concentrations ($>10^{-4}$ mol.L⁻¹), leur rétention est négligeable, alors qu'elle s'avère importante à des concentrations inférieures à 10^{-5} mol.L⁻¹. La rétention des iodures est particulièrement exacerbée sur les Schistes Cartons qui présentent des valeurs de R_d cinq à huit fois supérieures à celles de l'OPA et du Toarcien supérieur aux plus faibles concentrations. En raison de l'importante teneur en pyrite contenue dans les Schistes Cartons, ce comportement a été principalement associé à la pyrite oxydée. En outre, la sorption des iodures est contrôlée cinétiquement. En effet, après 180 jours d'expérience, la rétention des iodures dans le Toarcien supérieur et l'OPA n'est toujours pas à l'équilibre.

Les résultats de through-diffusion n'ont pas montré de rétention significative des iodures, hormis en conditions oxiques à une faible concentration, 10^{-6} mol.L⁻¹. Cependant, la phase d'out-diffusion qui a suivi nous a permis de mettre en évidence un comportement différent : une rétention très significative des iodures, particulièrement en conditions oxiques et à de faibles concentrations. Le bilan de masse des iodures semblerait indiquer que cette rétention est bien significative. Le contrôle cinétique de la sorption des iodures pourrait expliquer ces différences : en effet, lors de la through-diffusion les estimations de la rétention des iodures ont été réalisées suite à une période comprise entre 10 et 50 jours de diffusion, contre 240 jours lors de l'out-diffusion. Ce contrôle cinétique est principalement mis en évidence lors des expériences en batch en conditions oxiques.

Néanmoins, malgré la présence notable d'une rétention des iodures lors des expériences d'out-diffusion, les différences observées entre les résultats en amont et en aval rendent toute estimation précise de cette rétention complexe.

Chapitre V : Migration du Sélénium au travers de roches argileuse

V.1 . Étude de la rétention du sélénium: batch

V.1.1.Sorption des ions sélénates

La Figure 44 présente une étude cinétique de la sorption des sélénates dans l'OPA et le Toarcien supérieur. Cette étude a été réalisée sur une période de 60 jours à trois concentrations initiales : 10^{-4} , 10^{-6} et 10^{-8} mol.L⁻¹. Aucune rétention significative du Se(VI) n'a été observée sur cette période. Ces résultats sont en accord avec une précédente étude menée par Bruggeman *et al.* (2008) qui n'ont pas identifié de sorption du Se(VI) sur les argiles de Boom.

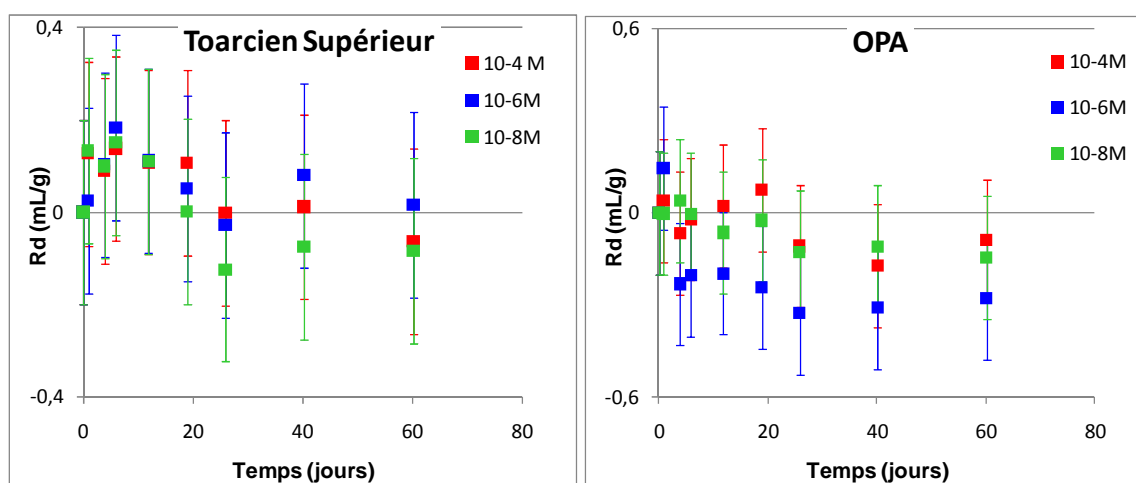


Figure 44 : Cinétique de sorption des ions sélénates sur les argilites du Toarcien supérieur et l'OPA

V.1.2.Cinétique de sorption des ions sélénites

V.1.2.1. Conditions anoxiques

L'étude de la cinétique de rétention des sélénites sur les argilites de Tournemire et l'OPA en conditions anoxiques a été réalisée sur une période allant jusqu'à 130 jours. La concentration initiale en sélénite utilisée lors de ces expériences était de 10^{-4} mol.L⁻¹. Les résultats de l'évolution des valeurs du R_d en fonction du temps sont reportés dans la Figure 45. Dans un premier temps, l'étude de la cinétique de rétention indique un phénomène de rétention relativement rapide, entre 3 jours pour le Toarcien supérieur et 15 jours pour l'OPA. Dans un second temps, les valeurs de R_d augmentent légèrement entre 15 et 50 jours, puis se stabilisent, et ne varient pas ou peu jusqu'à la fin de la période étudiée, *i.e* 130 jours.

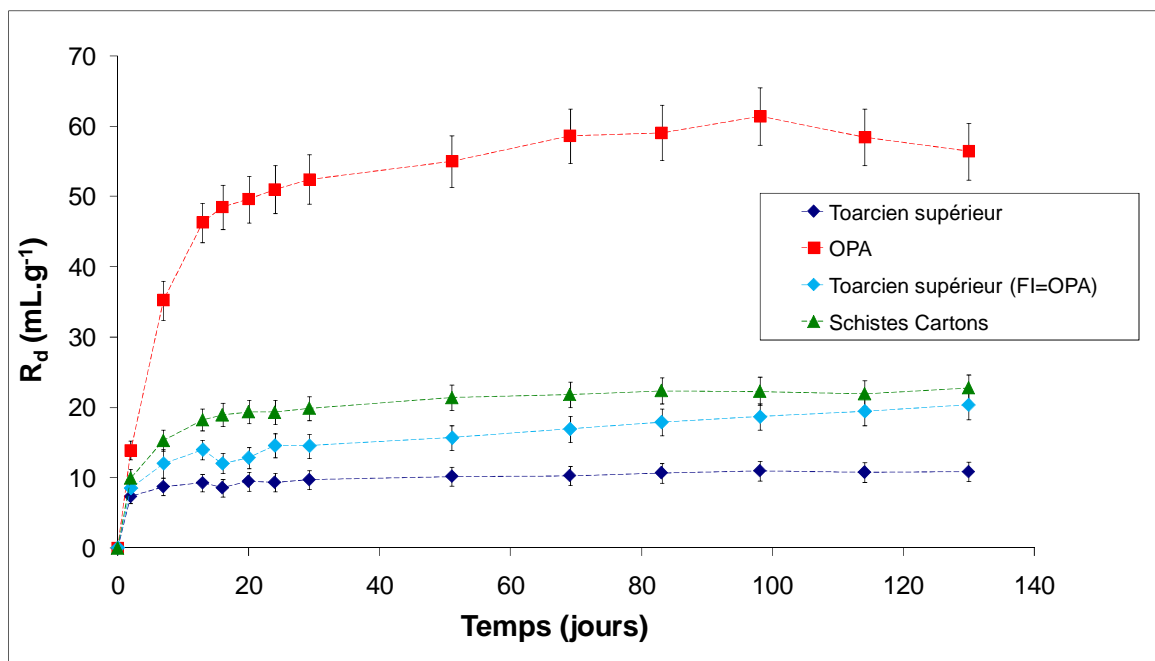


Figure 45 : Cinétique de sorption des ions sélénites sur les argilites du Toarcien supérieur avec une force ionique normale et une proche de celle de l'OPA, sur les Schistes Cartons et sur l'OPA.

V.1.2.2. Conditions oxyques

L'étude de la cinétique de rétention des sélénites sur l'OPA en conditions oxyques a été réalisée sur une période de 45 jours. Les concentrations initiales en sélénite utilisées lors de ces expériences étaient de 10^{-6} et 10^{-4} mol.L⁻¹. Les résultats de l'évolution des valeurs du R_d en fonction du temps sont reportés dans la Figure 46. A une concentration initiale de 10^{-6} mol.L⁻¹, on observe une cinétique de rétention élevée (1 jour), puis une lente désorption qui s'étend jusqu'à la fin de l'expérience. Pour une concentration initiale en Se de 10^{-4} mol.L⁻¹, on observe une augmentation continue de la rétention. Après 45 jours d'expérimentation, les valeurs de R_d obtenues à 10^{-4} et 10^{-6} mol.L⁻¹ tendent vers des valeurs relativement proches.

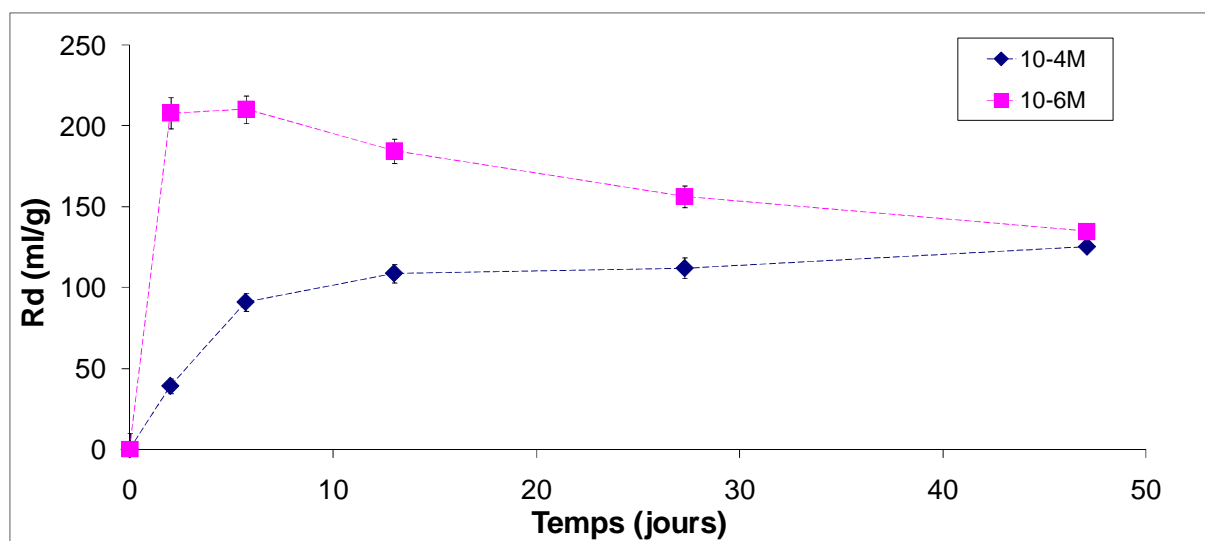


Figure 46 : Cinétique de sorption des ions sélénites sur l'OPA en conditions oxyques.

V.1.3. Isothermes de sorption des ions sélénites

V.1.3.1. Conditions anoxiques

a. Influence de la présence de Se(VI) dans la source

Il est important de préciser que pour l'intégralité des résultats présentés, a été prise en compte la radiolyse naturelle de la source qui a ici entraîné une contamination de 5% en Se(VI). Nous avons montré, dans la partie V.1.1, que la rétention du Se(VI) est très faible. Au regard du Se(IV), cette rétention peut être considérée comme négligeable. Lors du traitement de nos résultats, nous avons donc émis deux postulats :

- Présence de 5% de Se(VI)
- Absence de sorption du Se(VI)

La Figure 47 présente la relation entre les résultats expérimentaux d'analyse de la spéciation du ^{75}Se et la spéciation théorique du Se, tout en respectant les deux hypothèses précédentes. Le ratio %Se (VI) théorique sur %Se (VI) expérimental exprime la concordance entre la concentration en Se(VI) déterminée expérimentalement, et la concentration en Se (VI) extrapolée d'après la présence de 5% de Se (VI) dans la source de Se (IV) théorique. Comme ce ratio est proche de l'unité, la correction appliquée pour évaluer l'influence du Se(VI) sur la détermination des isothermes de sorption du Se(IV) peut être considérée comme valable.

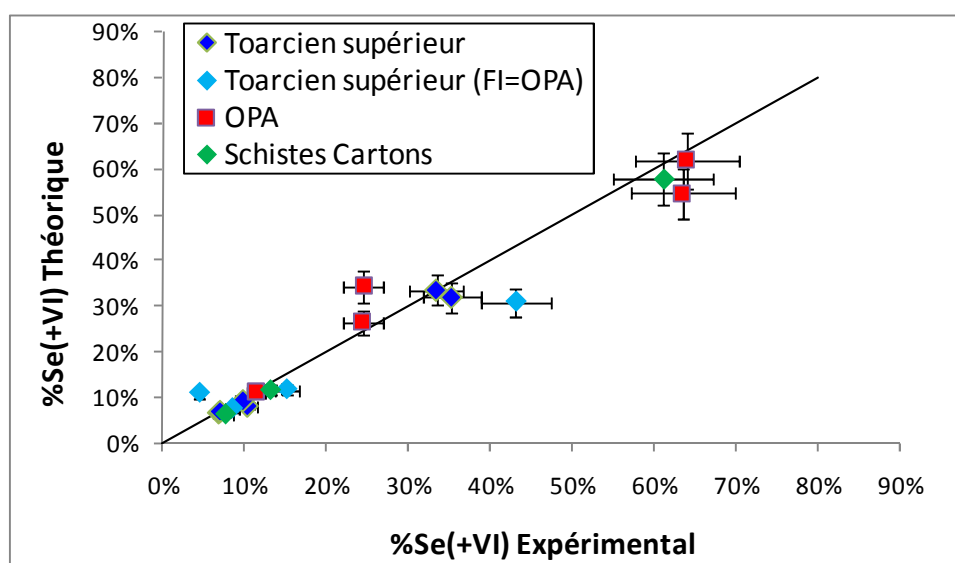


Figure 47 : Comparaison entre la spéciation du Se déterminée expérimentalement et la spéciation du Se théorique

La Figure 48 illustre l'influence de la prise en compte de la présence de Se(VI) dans la source dans les traitements des résultats des batch. A forte concentration, lorsque la rétention est faible, la correction apportée est faible. Néanmoins, plus la concentration diminue, plus l'influence du Se(VI) sur les valeurs de R_d devient importante. Aux plus faibles concentrations, les valeurs du R_d passent de 200 mL.g^{-1} à près de 500 mL.g^{-1} . Cette observation montre que la présence de Se(VI) est un artefact expérimental qui peut être à l'origine d'une forte sous-évaluation de la rétention du Se(IV) d'un facteur supérieur à deux.

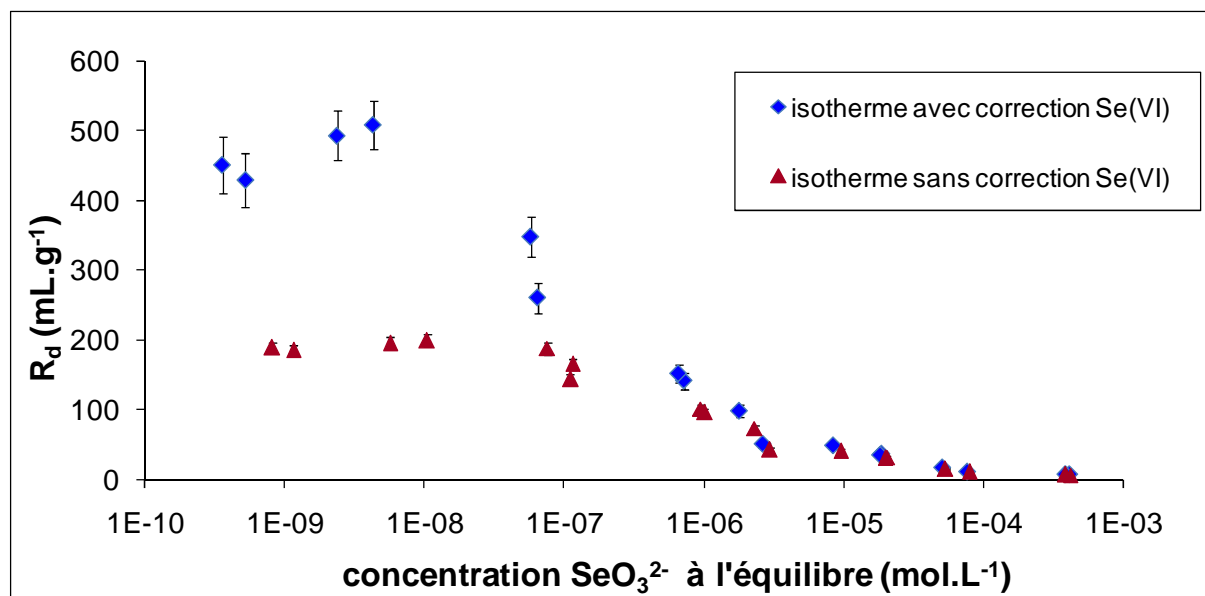


Figure 48 : Comparaison entre l'isotherme de rétention du Se (IV) dans les argilites du Toarcien supérieur en prenant en compte la présence de Se(VI) et l'isotherme de rétention du Se(IV) sans prendre en compte la présence de Se(VI)

Isothermes de sorption du Se(IV)

Les isothermes de rétention du Se(IV) sur les argilites de Tournemire et l'OPA en conditions anoxiques ont été réalisées sur une période de 130 jours.

La Figure 49 présente les résultats de l'évolution des R_d en fonction de la concentration résiduelle de Se(IV) en solution dans les argilites du Toarcien supérieur (C_i : de 10^{-7} et $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). Il apparaît que les valeurs de R_d évoluent fortement en fonction de la concentration initiale en Se(IV). Deux zones principales se distinguent sur cette isotherme :

- La première zone correspond aux plus faibles concentrations en Se(IV). Les valeurs de R_d sont constantes, ce qui indique que le domaine de validité des isothermes linéaires est atteint.
- La seconde zone correspond à des concentrations plus élevées en Se(IV). Les valeurs de R_d ne sont plus constantes et diminuent lorsque les concentrations augmentent. Ce comportement indique la saturation d'un ou de plusieurs sites de sorption.

Les isothermes linéaires sont insuffisantes pour rendre compte de l'évolution de nos données expérimentales aux grandes concentrations. De même, les isothermes de Freundlich ne sont pas satisfaisantes car elles ne peuvent représenter ni les valeurs constantes de R_d aux faibles concentrations, ni l'effet de saturation des sites de sorption. Ce sont donc les isothermes de Langmuir qui ont été choisies pour exprimer le comportement du Se(IV).

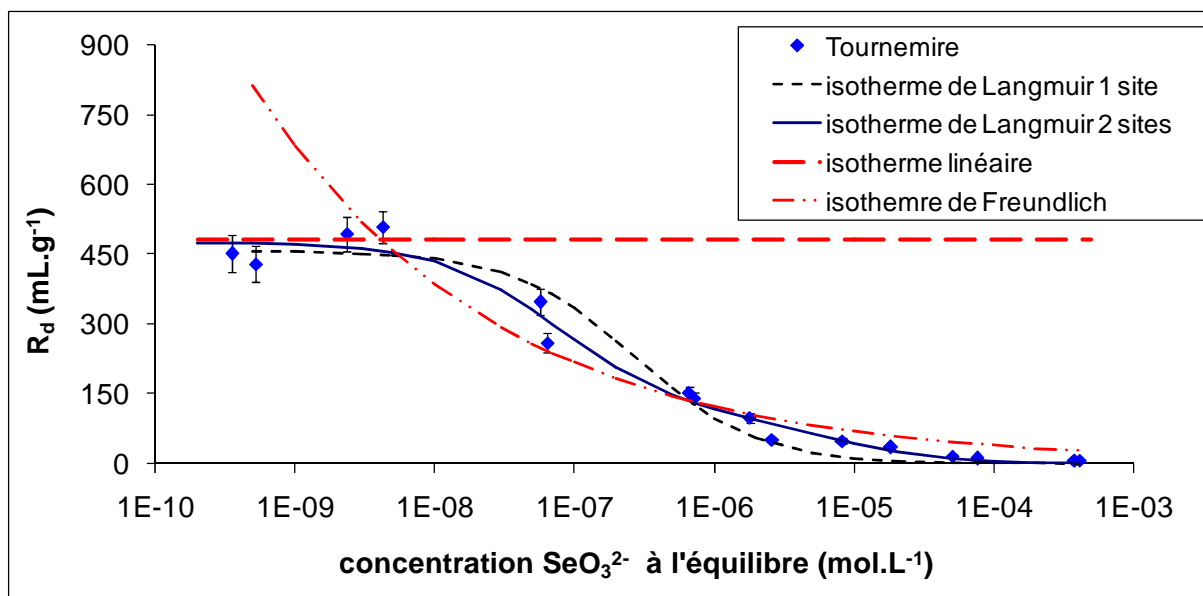


Figure 49 : Isothermes de rétention des sélénites dans les argilites du Toarcien supérieur

Afin de représenter nos résultats expérimentaux, nous avons considéré des isothermes de Langmuir à 1 et 2 sites de sorption. Nous avons déterminé les paramètres de Langmuir (K et C) en minimisant l'écart des moindres carrés entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées. Nous avons reporté dans le Tableau 29 les résultats calculés pour 1 et 2 sites de sorption sur les roches argileuses étudiées.

Tableau 29 : Valeurs des paramètres de Langmuir 1 site et 2 sites estimées à partir des isothermes de rétention du Se(IV) sur les roches argileuses étudiées

Modèle Langmuir	Paramètres	Toarcien supérieur	OPA	Tournemire FI=OPA	Schistes Cartons
1 site	K_{ads} (L/mol)	$3,7 \times 10^6$	$9,8 \times 10^5$	$1,5 \times 10^6$	$4,5 \times 10^6$
	C_{max} (mol/kg)	$1,2 \times 10^{-4}$	$5,7 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	2×10^{-4}
2 sites	K_1 (L/mol)	$1,6 \times 10^5$	$2,1 \times 10^5$	$7,3 \times 10^4$	7×10^5
	C_1 (mol/kg)	$6,5 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$5,4 \times 10^{-4}$
	K_2 (L/mol)	$1,3 \times 10^7$	$1,9 \times 10^7$	$6,7 \times 10^6$	$2,2 \times 10^7$
	C_2 (mol/kg)	$2,9 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$	3×10^{-5}	$2,6 \times 10^{-5}$

La Figure 50 présente les isothermes de sorption du Se(IV) obtenues dans les roches étudiées. Une première observation indique que le comportement du Se dans ces quatre configurations expérimentales suit une tendance similaire. Plus précisément, à l'instar du Toarcien supérieur, les valeurs du R_d du Se(IV) sont dans le domaine de validité des isothermes linéaires pour de faibles concentrations en sélénium, alors que lorsque la

concentration augmente la diminution significative des R_d suggère la saturation des sites de sorption. En outre, le modèle de Langmuir à 2 sites rend mieux compte de l'évolution de la rétention du Se(IV) dans ces roches argileuses indurées. Ainsi, les valeurs des paramètres de Langmuir à 2 sites montrent la présence dans l'argilite toarcienne de Tournemire et l'OPA, d'un site de faible affinité et de forte capacité (K_1 et C_1) et d'un site de forte affinité et de faible capacité (K_2 et C_2). Cependant, ce modèle ne nous apporte aucune information quant aux mécanismes mis en jeu lors de la rétention du Se(IV), d'autant que les isothermes de Langmuir à 1 site de sorption peuvent également être utilisées pour reproduire les variations des valeurs de R_d .

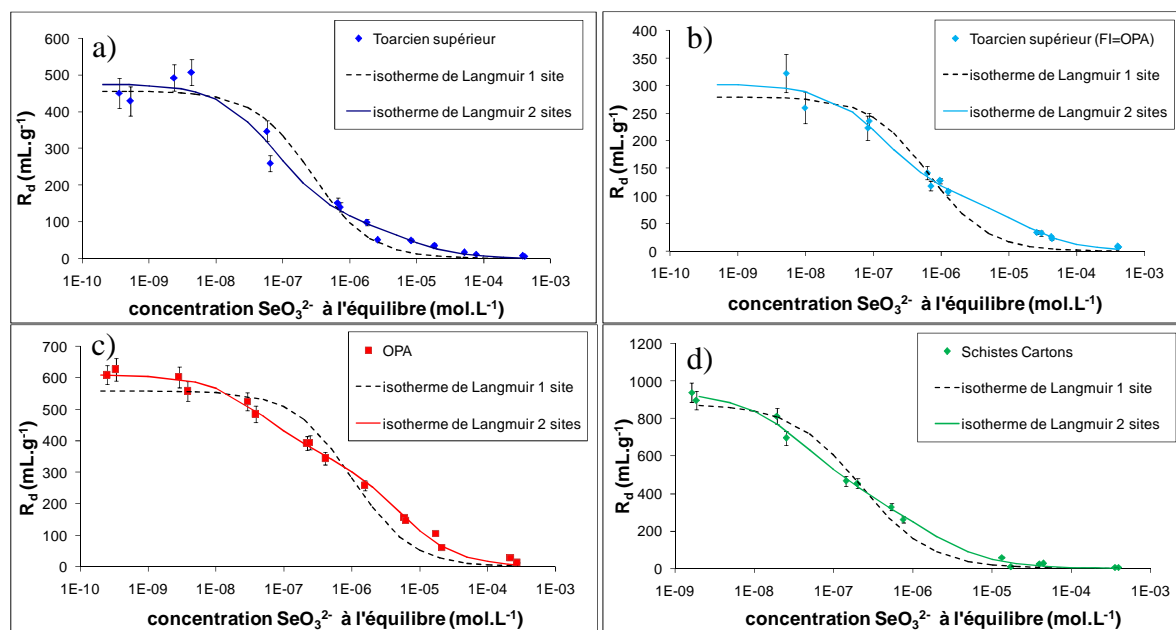


Figure 50 : Isothermes de rétention des sélénites en conditions anoxiques dans (a) les argilites du Toarcien supérieur, (b) les argilites du Toarcien supérieur avec FI=OPA, (c) dans l'OPA, (d) dans les Schistes Cartons

V.1.3.2. Conditions oxyques

La Figure 51 présente les résultats de l'étude de la rétention du Se(IV) dans l'OPA en conditions oxyques. Contrairement aux résultats obtenus lors des expériences en batch en anoxie, la rétention est linéaire quelque soit la concentration initiale en Se(IV). Aux faibles concentrations (10^{-6} et 10^{-8} mol.L⁻¹), la rétention est trois à quatre fois inférieure à celle observée en conditions anoxiques.

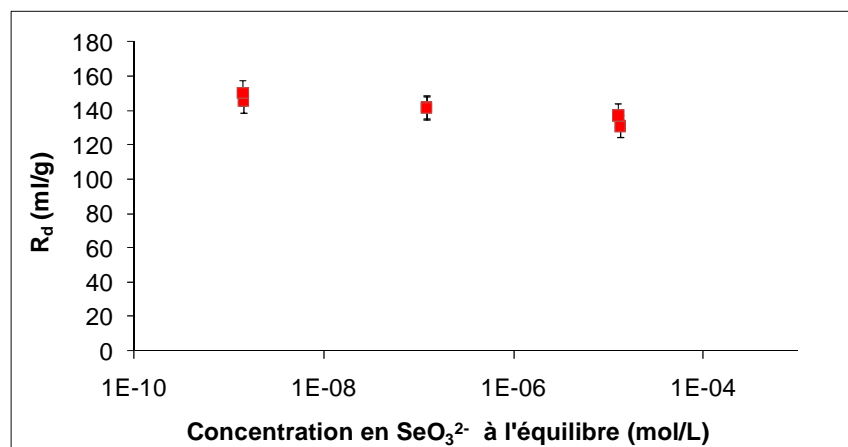


Figure 51 : Rétentions des ions sélénites dans l'OPA en conditions oxydiques.

V.1.4. Désorption : hystérésis sorption/désorption

Nous avons réalisé une étude portant sur la réversibilité de la sorption du Se(IV) au moyen d'expériences de désorption sur les argilites toarciennes et l'OPA en conditions anoxiques. Ces expériences ont été menées sur une période égale à celle de la sorption, à savoir 130 jours. Les résultats de désorption présentés sur la Figure 52 permettent de dégager une tendance plus ou moins marquée selon la roche :

- Pour de fortes concentrations en Se(IV), les valeurs de R_d de sorption sont équivalentes à celles de R_d de désorption, ce qui met en évidence la réversibilité du Se(IV)
- Pour de faibles concentrations en Se(IV), les valeurs de R_d de sorption sont inférieures à celles de R_d de désorption. Cette observation met en évidence une possible irréversibilité partielle de la rétention du Se(IV), ou tout du moins, une réversibilité lente.

Néanmoins, la désorption du Se(IV) sur les argilites du Toarcien supérieur avec une force ionique normale montre un comportement différent des autres configurations. Le comportement du Se(IV) sur l'argilite du Toarcien supérieur présente une fraction de sélénium irréversible avec une eau synthétique de Tournemire (FI = 0,02 M). Cependant, les résultats de désorption présentent une grande variabilité, ce qui rend l'interprétation de la fraction irréversible plus délicate. Une question se pose alors : le comportement plus irréversible de cette série est-il dû aux conditions expérimentales (roche et eau) ou à un artefact (oxydation de la pyrite, présence de micro-organismes....)? Les données relatives au potentiel redox de cet échantillon n'indiquent pas de perturbation redox susceptible d'être à l'origine d'un tel comportement. En outre, lorsque l'eau synthétique utilisée est celle dont la force ionique est proche de celle l'OPA (FI = 0,2 M), l'hystérèse sorption/désorption est très faible et, au vu de l'incertitude, n'est plus significative.

L'irréversibilité partielle de la rétention du Se(IV) observée dans le Toarcien supérieur pourrait résulter soit (i) d'une réduction du Se(IV) en Se(-II) ou Se(0) au contact de la pyrite (Breynaert *et al.* 2008, Breynaert *et al.* 2010), soit (ii) de la formation de liaisons covalentes entre le Se(IV) et des minéraux argileux ou des oxydes de la roches.

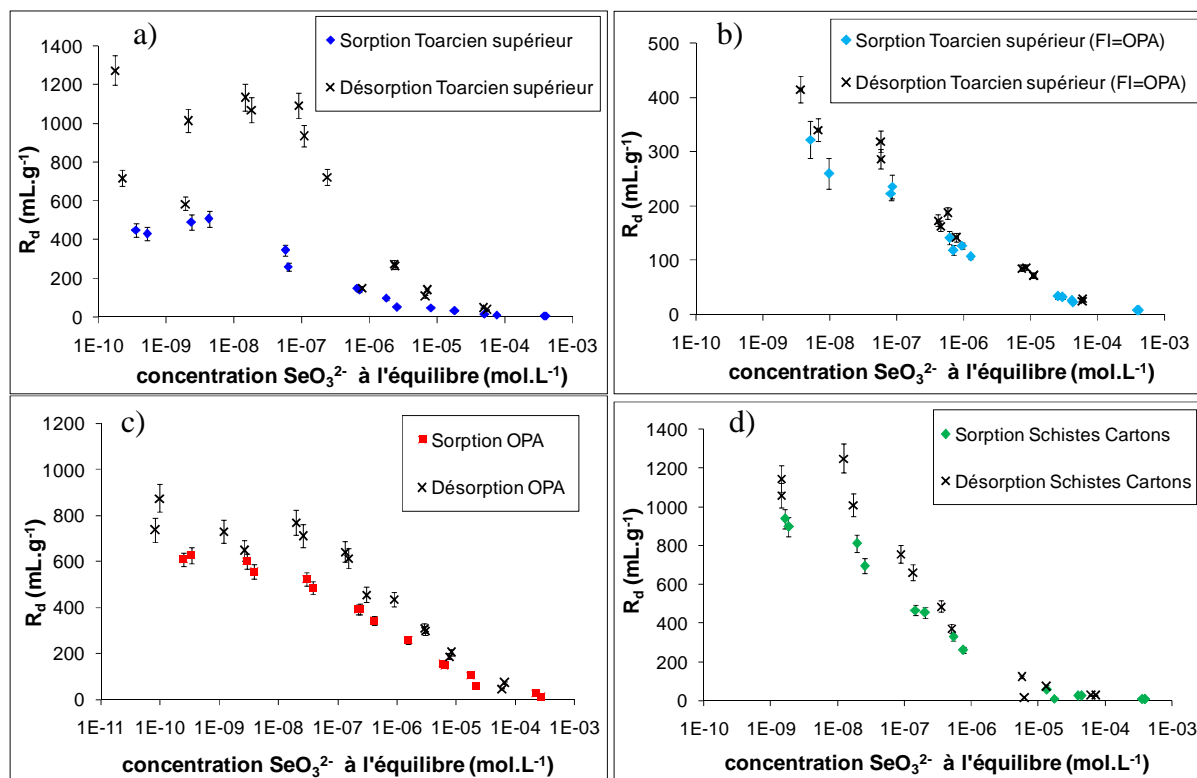


Figure 52 : Isothermes de désorption des sélénites dans (a) les argilites du Toarcien supérieur, (b) les argilites du Toarcien supérieur avec FI=OPA, (c) dans l'OPA, (d) dans les Schistes Cartons

V.2 . Étude de la migration du sélénium: Expériences de diffusion

V.2.1. Diffusion du sélénium au travers de l'OPA

V.2.1.1. Comparaison frittés inox / plaques trouées Peek

a. Évolution de l'activité ^{75}Se dans les réservoirs amont

Dans un premier temps, afin de définir le système expérimental le plus adapté à l'étude du sélénium, nous avons étudié la diffusion du Se(IV) au travers de frittés en inox et de plaques trouées en Peek. La Figure 53 présente les activités amont normées par l'activité à t_0 . Le graphique montre que l'utilisation de frittés en inox entraîne une grande diminution de l'activité. Les épaisseurs de ces échantillons étant relativement proches, cette diminution serait donc associée à une rétention plus importante du Se(IV) dans l'échantillon OPA maintenu par des frittés en acier inox (BDR2-5).

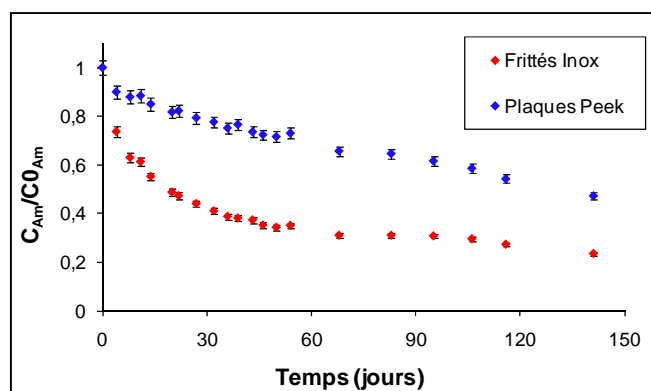


Figure 53 : Activité dans le réservoir amont en ^{75}Se normée par l'activité amont au temps initial dans les échantillons BDR2-5 (frittés inox) et BDR2-6 (plaques Peek).

b. Évolution de l'activité ^{75}Se dans les réservoirs aval

La Figure 54 présente les flux aval et les cumuls aval obtenus sur les échantillons BDR2-5 et BDR2-6. Cependant, ces données expérimentales ne permettent pas à elles seules de définir les paramètres de transport du sélénium dans ces échantillons. En effet, le double traçage Se(IV) / Se(VI) nous impose de définir dans un premier temps l'état d'oxydation du Se dans les réservoirs amont et aval. Dans un second temps, nous pouvons ainsi déterminer les paramètres de diffusion de ces deux traceurs au travers de ces échantillons.

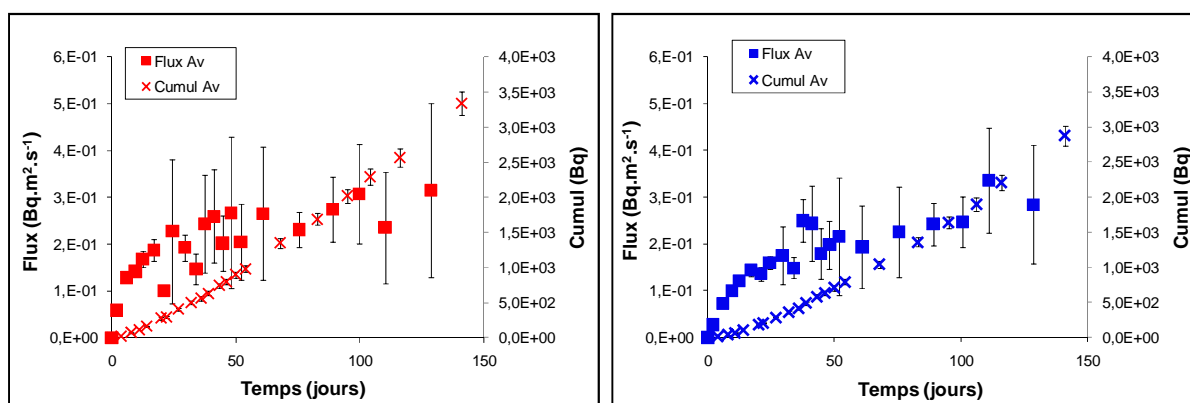


Figure 54 : Flux aval et cumul aval du ^{75}Se obtenus sur les échantillons BDR2-5 (en rouge) et BDR2-6 (en bleu).

c. Déterminations de l'état redox du ^{75}Se

On a évalué l'état redox du ^{75}Se dans les réservoirs amont au moyen d'une méthode chromatographique. La Figure 55 présente l'évolution du $^{75}\text{Se}(\text{total})$, du $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ et du $^{75}\text{Se}(\text{VI})$ dans l'échantillon BDR2-6. Le $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ est le principal contributeur du $^{75}\text{Se}(\text{total})$. L'activité en $^{75}\text{Se}(\text{VI})$ reste relativement constante au cours du temps.

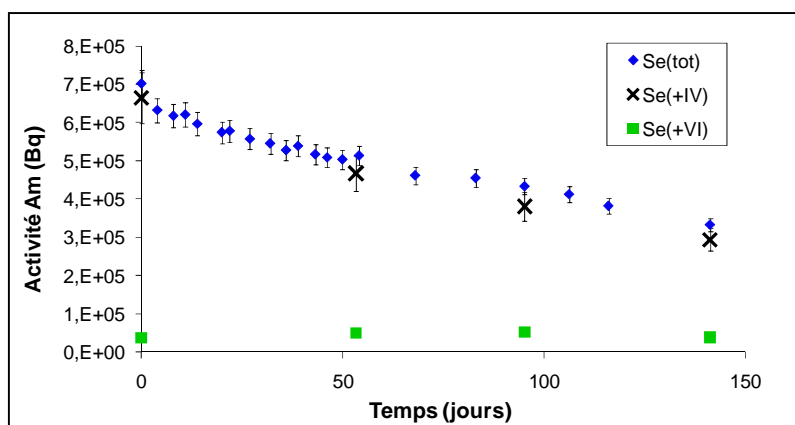


Figure 55 : Activités en $^{75}\text{Se}(\text{total})$, $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ et $^{75}\text{Se}(\text{VI})$ quantifiées dans le réservoir amont de l'échantillon BDR2-6 suite à des analyses chromatographiques.

L'activité dans le réservoir aval étant beaucoup trop faible, les analyses par chromatographie de l'état redox du sélénium dans le réservoir aval sont inférieures à la limite de détection. Nous avons néanmoins choisi de réaliser des modélisations en formulant deux hypothèses : (i) le $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ et le $^{75}\text{Se}(\text{VI})$ diffusent au travers de l'échantillon et (ii) seul le $^{75}\text{Se}(\text{VI})$ diffuse au travers de l'échantillon tandis que le $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ est entièrement retenu de façon irréversible (précipitation?) dans la roche et/ou sur les frittés. Au vu des résultats obtenus dans les réservoirs amont et l'importante rétention observée en batch, la faible rétention du Se(IV) qu'implique la première hypothèse semble peu probable.

Les modélisations de l'activité totale dans le réservoir amont et du flux dans le réservoir aval d'après la première hypothèse, à savoir que le $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ et le $^{75}\text{Se}(\text{VI})$ diffusent conjointement à travers la roche, sont présentées dans la Figure 56. Si les résultats obtenus suite aux modélisations montrent une bonne adéquation avec les données expérimentales aval, ce n'est pas le cas de l'amont. En effet, notre première hypothèse ne permet pas de représenter la diminution importante de l'activité observée en amont. En outre, une telle modélisation présente une valeur de $D_e(\text{Se}(\text{IV}))$ égale à $3,5 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et une valeur de ϵ_a égale à 12%. Ces résultats sont à comparer aux paramètres diffusifs du chlore obtenus précédemment sur cet échantillon, à savoir une valeur de $D_e(^{36}\text{Cl}^-)$ égale à $55 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et une valeur de ϵ_a égale à 12%. Ainsi, le coefficient de diffusion effectif du sélénium diminuerait d'un facteur proche de quinze en comparaison du chlore.

Ces différents éléments remettent en question la pertinence de la première hypothèse. Le Se(IV) serait ainsi fortement retenu par l'OPA et ne traverserait pas l'échantillon sur la plage de temps étudiée.

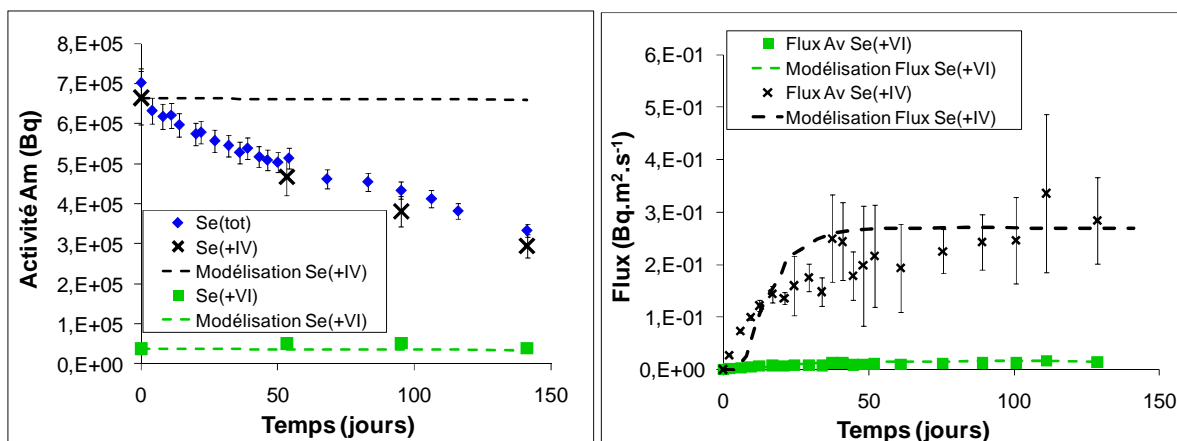


Figure 56 : Données expérimentales et modélisations amont et aval du $^{75}\text{Se}(\text{total})$, $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ et $^{75}\text{Se}(\text{VI})$ dans l'échantillon BDR2-6. Les modélisations considèrent que le $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ et $^{75}\text{Se}(\text{VI})$ diffusent au travers de la roche

On a représenté dans la Figure 57 les modélisations amont et aval réalisées au regard de la seconde hypothèse, à savoir que le $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ est entièrement retenu dans la roche et ne diffuse pas jusqu'au réservoir aval ; seul le $^{75}\text{Se}(\text{VI})$ diffuserait au travers de l'échantillon. En amont, le modèle est en adéquation avec les résultats expérimentaux, tant pour la diminution du Se(IV) que pour la constance de l'activité du Se(VI). De même, cette hypothèse permet de bien représenter les résultats obtenus en aval.

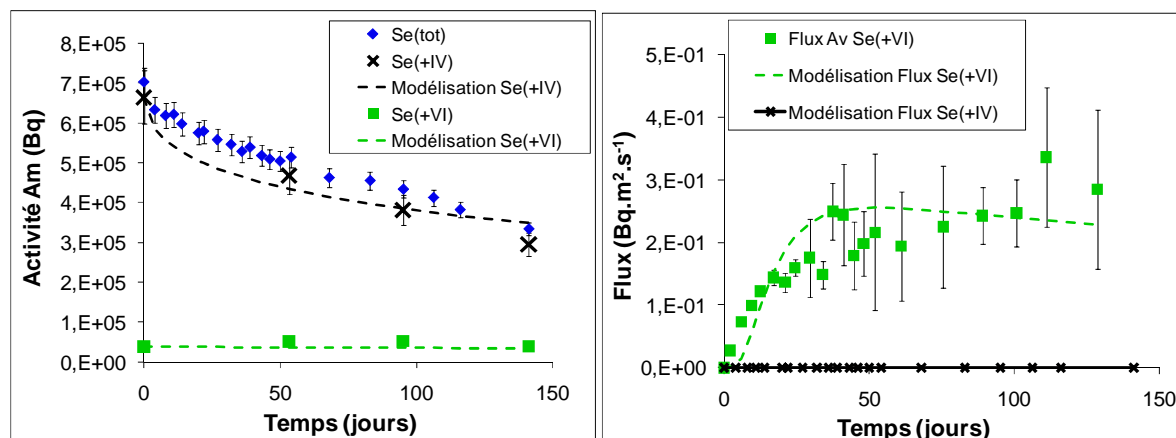


Figure 57 : Données expérimentales et modélisation amont et aval du $^{75}\text{Se}(\text{total})$, $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ et $^{75}\text{Se}(\text{VI})$ dans l'échantillon BDR2-6. Les modélisations considèrent que le $^{75}\text{Se}(\text{IV})$ est retenu dans l'échantillon et que le $^{75}\text{Se}(\text{VI})$ diffuse au travers de la roche

Ainsi, au regard de ces deux hypothèses, celle de l'absence de Se(IV) dans le réservoir aval semble la plus robuste.

Néanmoins, si un suivi de l'activité du ^{75}Se en solution est suffisant pour rendre compte du comportement diffusif du Se(VI), l'absence d'information dans le réservoir aval sur le Se(IV) nécessite de plus amples investigations. C'est pourquoi une analyse du profil de diffusion du ^{75}Se est réalisée.

d. Profil de diffusion du ^{75}Se

Le profil de diffusion du $^{75}\text{Se(IV)}$ obtenu par micro-abrasion est présenté en Figure 58.

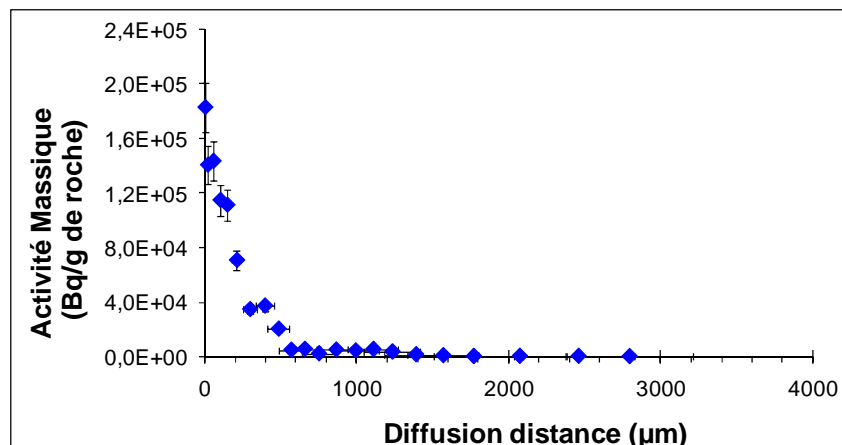


Figure 58 : Profil de diffusion du $^{75}\text{Se(total)}$ obtenu par micro-abrasion de l'échantillon BDR2-6.

Les données en solution présentent une rétention négligeable du Se(VI) au regard du Se(IV) . Les modélisations du profil de diffusion que l'on réalise prennent en compte la faible activité en Se(VI) présente dans la roche. L'ajustement est réalisé conjointement entre le profil de diffusion et l'activité dans le réservoir amont. La Figure 59 présente les résultats expérimentaux ainsi que les modélisations du profil de diffusion du $^{75}\text{Se(IV)}$ et de l'activité dans le réservoir amont $^{75}\text{Se(IV)}$.

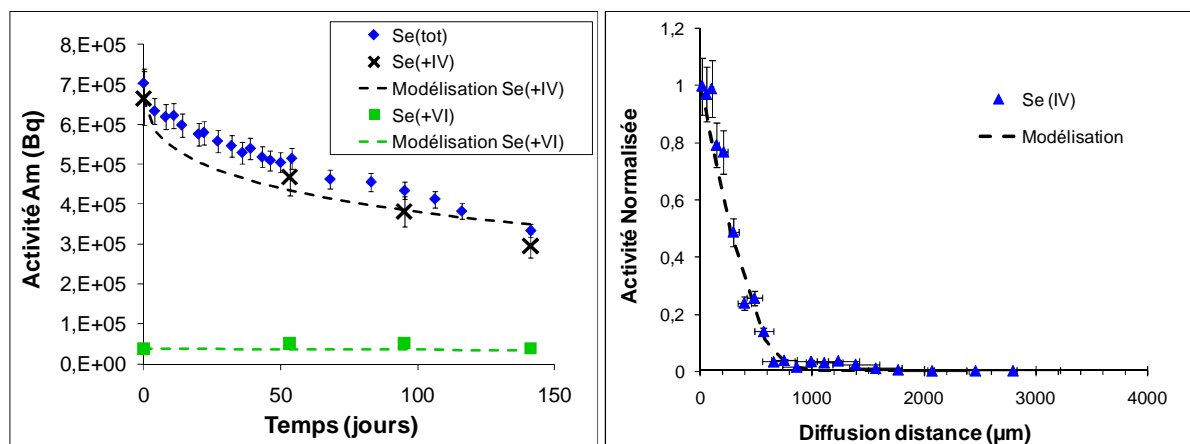


Figure 59 : Modélisation de la décroissance de l'activité en ^{75}Se dans le réservoir amont et du profil de diffusion dans la roche du ^{75}Se

Cette approche conjointe des analyses du ^{75}Se en solution et dans la roche nous ont permis de mettre en évidence un D_e d'une valeur de $3 \pm 0,5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et un R_d d'une valeur de $175 \pm 50 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$.

e. Influence du fritté inox sur la diffusion du Se(IV)

Le caractère très friable de l'OPA ne nous a pas permis d'analyser par μ -abrasion le profil de diffusion du Se(IV) dans BDR2-5. Néanmoins, en raison de paramètres de diffusion du Se(VI) très similaires obtenus sur les échantillons BDR2-5 et BDR2-6, le ratio

$D_e(\text{Se(VI)})/D_e(\text{Se(IV)})$ déterminé sur l'échantillon BDR2-6 a été appliqué à l'échantillon BDR2-5. On a représenté sur la Figure 60 les résultats expérimentaux obtenus dans les réservoirs amont.

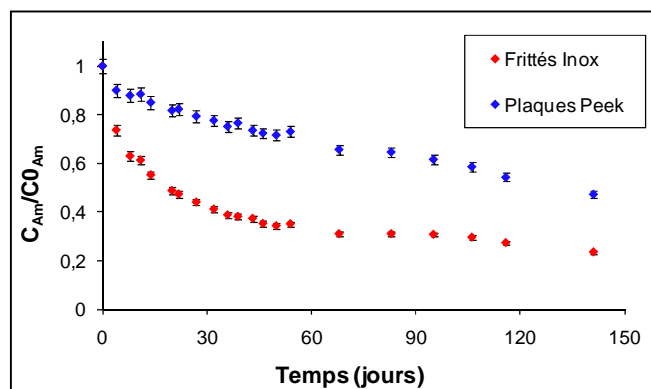


Figure 60 : Activité dans le réservoir amont en ^{75}Se normée par l'activité amont au temps initial dans les échantillons BDR2-5 (en rouge) et BDR2-6 (en bleu).

La valeur du $D_e(\text{Se(IV)})$ ainsi estimée, nous avons pu quantifier la rétention du Se(IV) sur un échantillon de l'OPA maintenu par deux frittés en inox. Les valeurs des paramètres de diffusion du sélénium obtenues dans les échantillons BDR2-5 et BDR2-6 sont présentées dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Coefficients de diffusion effectifs et rapport de distribution du ^{75}Se lors de la comparaison de l'influence des frittés inox Vs plaques trouées en Peek

Echantillon	Maintien	$[\text{Se(IV)}]$ mol.L^{-1}	Se(IV)		Se(VI)	
			D_e $(\times 10^{12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1})$	$R_d(^{75}\text{Se})$ (mL.g^{-1})	D_e $(\times 10^{12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1})$	$R_d(^{75}\text{Se})$ (mL.g^{-1})
BDR2-5	Frittés Inox	10^{-6}	3	1350	6	0,5
BDR2-6	Plaques Peek	10^{-6}	3	175	6	0,3

Suite aux modélisations de la diffusion du Se(IV) au travers de l'OPA, les résultats confirment la première comparaison qualitative qui avait été effectuée, à savoir que la présence de frittés en inox augmente drastiquement la rétention du Se(IV) par rapport à l'utilisation de plaques trouées en Peek. En effet, les R_d passent d'une valeur de 175 mL.g^{-1} à une valeur de 1350 mL.g^{-1} , soit une augmentation de près d'un ordre de grandeur.

Ainsi, au regard de l'artefact qu'entraîne l'usage de frittés en inox sur la diffusion du Se(IV) , à savoir une surestimation d'un ordre de grandeur du R_d , la faible incertitude engendrée par les plaques trouées (voir Chapitre III.3.1) valide leur utilisation dans le cadre d'une étude de la diffusion d'éléments sensibles au redox.

V.2.1.2. Diffusion du Se(VI) au travers de l'OPA

La Figure 61 présente le flux et le cumul aval ainsi que leurs modélisations respectives réalisées lors du traçage au $^{75}\text{Se(VI)}$ sur l'échantillon BDR-07. Il faut noter que la période sur laquelle s'étend le régime transitoire est relativement faible, à savoir cinq jours. La concentration initiale en Se(VI) était de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, soit une concentration comparable à la concentration injectée lors de l'expérimentation *in situ* DR.

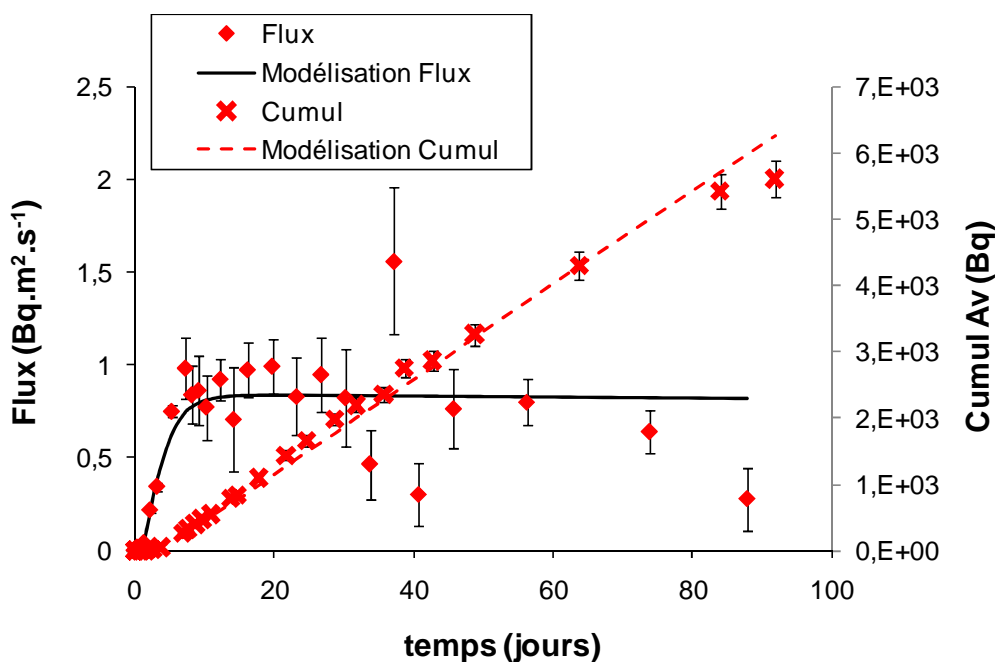


Figure 61 : Courbes de flux et du cumul aval du $^{75}\text{Se(VI)}$ obtenues dans l'échantillon BDR2-7

Les valeurs des paramètres de diffusion du Se(VI) obtenues dans l'échantillon BDR2-7 sont présentées dans le Tableau 31. Les modélisations réalisées ont permis de déterminer une valeur de $D_e(\text{Se(IV)})$ égale à $1,5 \times 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et une valeur de ε_a égale à 12%. Ces résultats sont à comparer aux paramètres diffusifs du chlore-36 obtenus précédemment sur cet échantillon, à savoir une valeur de $D_e(^{36}\text{Cl}^-)$ égale à $7 \times 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et une valeur de ε_a égale à 12%. Ainsi, nous n'avons remarqué aucune sorption du Se(VI) dans ces conditions. La valeur du $D_e(\text{Se(VI)})$ est inférieure à celle du $D_e(^{36}\text{Cl}^-)$.

Tableau 31 : Coefficients de diffusion effectifs et porosités accessibles du $^{75}\text{Se(VI)}$

Echantillon	$[\text{Se(VI)}]$ mol.L^{-1}	$D_e (\times 10^{12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1})$			Porosité (%)			$R_d(^{75}\text{Se(VI)})$ (mL.g^{-1})
		HTO	$^{36}\text{Cl}^-$	^{75}Se	$\varepsilon_a(\text{HTO})$	$\varepsilon_a(^{36}\text{Cl}^-)$	$\alpha(\text{Se(IV)})$	
BDR2-7	10^{-4}	23	7	1,5	15	12	12	Non significatif

Il faut notamment noter qu'à partir de 60/70 jours, le flux commence à décroître. Cette modification du flux semble indiquer la présence d'une rétention du Se(VI) probablement contrôlée par une cinétique, que ce soit une cinétique de sorption ou une cinétique de croissance biotique.

V.2.1.3. Diffusion conjointe du Se(IV) et du Se (VI) au travers de l'OPA

a. Suivi de l'activité du ^{75}Se en solution

La Figure 62 présente les résultats acquis dans l'échantillon BDR2-3 où sont représentés les suivis des activités dans le réservoir amont, le flux normé et le cumul aval. Dans le réservoir amont, un suivi de l'état d'oxydation du sélénium a été réalisé ponctuellement.

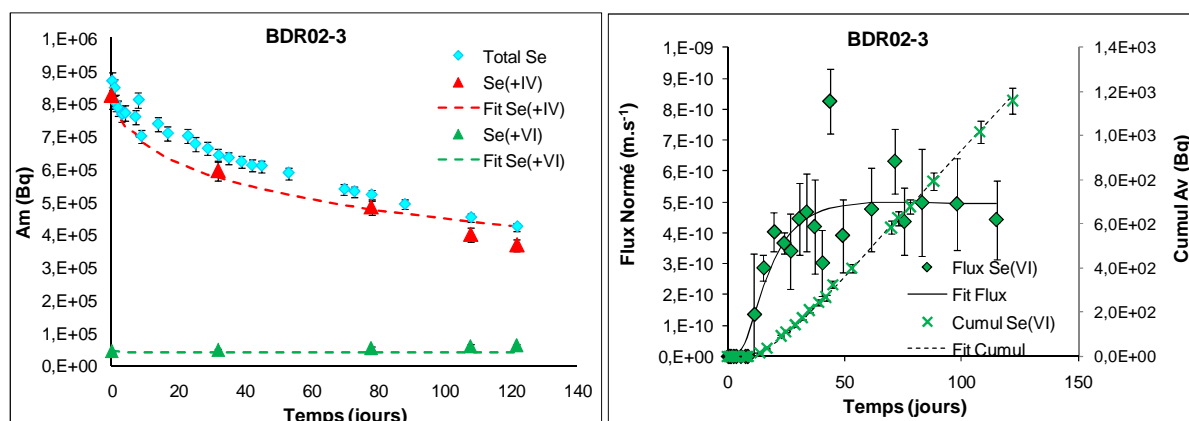


Figure 62 : Données expérimentales en solution du ^{75}Se obtenues dans les échantillons BDR2-3 : les graphiques de gauche représentent les activités amont normées du Se (total), Se(IV) et Se(VI), ceux de droite les courbes du flux normé et du cumul aval.

De même que pour l'échantillon BDR2-6, le sélénium mesuré en aval est probablement sous la forme de Se(VI). Le Se(IV) étant trop retenu pour traverser la roche jusqu'au réservoir aval, un suivi de l'activité du ^{75}Se ne nous permet donc pas de définir les paramètres de diffusion de cet état d'oxydation. Néanmoins, une approche qualitative des courbes de l'activité amont montre une diminution plus importante de cette activité lorsque la concentration en Se(IV) est faible.

Dans un premier temps, seuls les paramètres de transport du Se (VI) sont quantifiés. Les valeurs de ces paramètres, obtenues dans les échantillons BDR2-2, BDR2-3 et BDR2-4, sont présentées dans le Tableau 32. Elles sont comparées aux valeurs des paramètres diffusifs de l'HTO et du chlore-36, précédemment obtenues sur ces échantillons.

On remarque que pour les trois échantillons étudiés, le Se(VI) a accès à une porosité apparente plus importante que celles du $^{36}\text{Cl}^-$. Ainsi, nous avons pu déterminer des valeurs de rapport de distribution (R_d) comprises entre 0,1 et 0,29 mL.g⁻¹ pour une concentration initiale en Se(VI) de 10⁻⁹ mol.L⁻¹. En outre, les valeurs de $D_e(\text{Se(VI)})$ sont systématiquement inférieures à celle du $D_e(^{36}\text{Cl}^-)$.

Tableau 32 : Coefficients de diffusion effectifs, porosités accessibles et rapport de distribution du Se(VI) des échantillons BDR2-2, BDR2-3 et BDR2-4

Echantillons	$\frac{[\text{Se(IV)}]}{\text{mol.L}^{-1}}$	$D_e \text{ (x10}^{12}\text{m}^2\text{.s}^{-1}\text{)}$			Porosité (%)			$R_d(^{75}\text{Se}_{(\text{VI})})$ mL.g^{-1}
		HTO	$^{36}\text{Cl}^{-75}\text{Se}_{(\text{VI})}$	$\epsilon_a(\text{HTO})$	$\epsilon_a(^{36}\text{Cl})$	$\alpha(^{75}\text{Se}_{(\text{VI})})$		
BDR2– 2	10^{-3}	29	10	3,6	15	12	36	0,1
BDR2– 3	10^{-6}	24	6,5	3,8	23	17	86	0,29
BDR2– 4	10^{-6}	26	11	8	15	18	24	0,025

b. Out-diffusion du ⁷⁵Se(IV) en solution

Afin de compléter les résultats obtenus en through-diffusion et de déterminer les paramètres de diffusion du Se(IV), l'out-diffusion constituait une alternative à la micro-abrasion. En effet, malgré les données de grande qualité qu'apporte la micro-abrasion sur des espèces fortement sorbées, les échantillons issus de notre carotte sont très fragiles. Aussi, la phase de démantèlement, où la colle et les plaques trouées sont retirées, favorise la fragilisation des échantillons.

L'échantillon BDR2-2 a donc été étudié au moyen d'une expérience d'out-diffusion. La Figure 63 présente l'activité en ⁷⁵Se quantifiée dans le réservoir amont. L'activité augmente graduellement pendant vingt jours, puis diminue. Lors d'expériences en out-diffusion, l'activité est supposée augmenter pendant la phase transitoire, puis atteindre un plateau où la concentration dans la roche est à l'équilibre avec la concentration dans le réservoir. Or, une diminution de cette activité dénote la présence d'un phénomène supplémentaire, probablement une précipitation du ⁷⁵Se, d'origine biotique ou abiotique.

Ainsi, les expériences d'out-diffusion ne semblent pas adaptées à l'étude du Se(IV), probablement en raison de la sensibilité au redox de cet élément. Nous privilégierons donc les analyses du profil de diffusion.

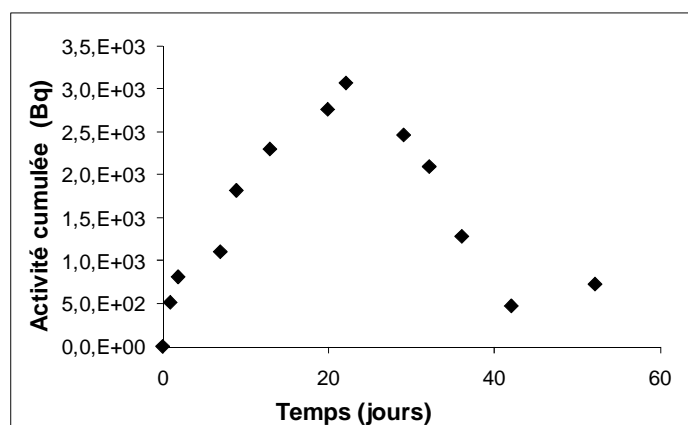


Figure 63 : Données expérimentales en solution du ⁷⁵Se obtenues dans le réservoir amont de l'échantillon BDR2-2 lors de l'expérience d'out-diffusion.

c. Profil de diffusion du ^{75}Se

Nous n'avons pas pu réaliser d'analyse du profil de diffusion sur l'échantillon BDR2-3 car l'échantillon s'est désagrégé lors de sa préparation. En outre, suite à la phase infructueuse d'out-diffusion, le profil de diffusion a été estimé sur l'échantillon BDR2-2. Nous prendrons en compte les soixante jours d'out-diffusion, même si une faible fraction de l'activité en Se(IV) a été remobilisée pour finalement précipiter.

La Figure 64 présente les résultats expérimentaux et modélisations des activités dans les réservoirs amont et des profils de diffusion dans les échantillons BDR2-2 et BDR2-4. Le profil de diffusion du Se(IV) obtenu dans l'échantillon BDR2-4 n'est pas parfaitement en accord avec les données obtenues pour le réservoir amont. En effet, l'échantillon étant fortement endommagé lors de l'abrasion, l'incertitude sur les activités est grande. Les résultats obtenus sur cet échantillon présentent donc une grande variabilité. L'échantillon BDR2-2 présente quant à lui un profil inattendu. En effet, jusqu'au 200 premiers μm , l'activité en ^{75}Se décroît pour ensuite augmenter jusqu'à 1 000 μm . Au-delà de cette distance, l'activité décroît à nouveau. Un tel profil ne pouvant pas être représenté par un modèle de sorption linéaire, les paramètres de diffusion du Se(IV) seront estimés d'après le ratio $D_e(\text{Se(VI)})/D_e(\text{Se(IV)})$ déterminé précédemment. Cependant, au regard de l'incertitude associée aux résultats obtenus sur l'échantillon BDR2-4, nous préférons utiliser le ratio $D_e(\text{Se(VI)})/D_e(\text{Se(IV)})$ obtenu dans un échantillon moins perturbé, à savoir BDR2-6. Il en est de même pour l'échantillon BDR2-3.

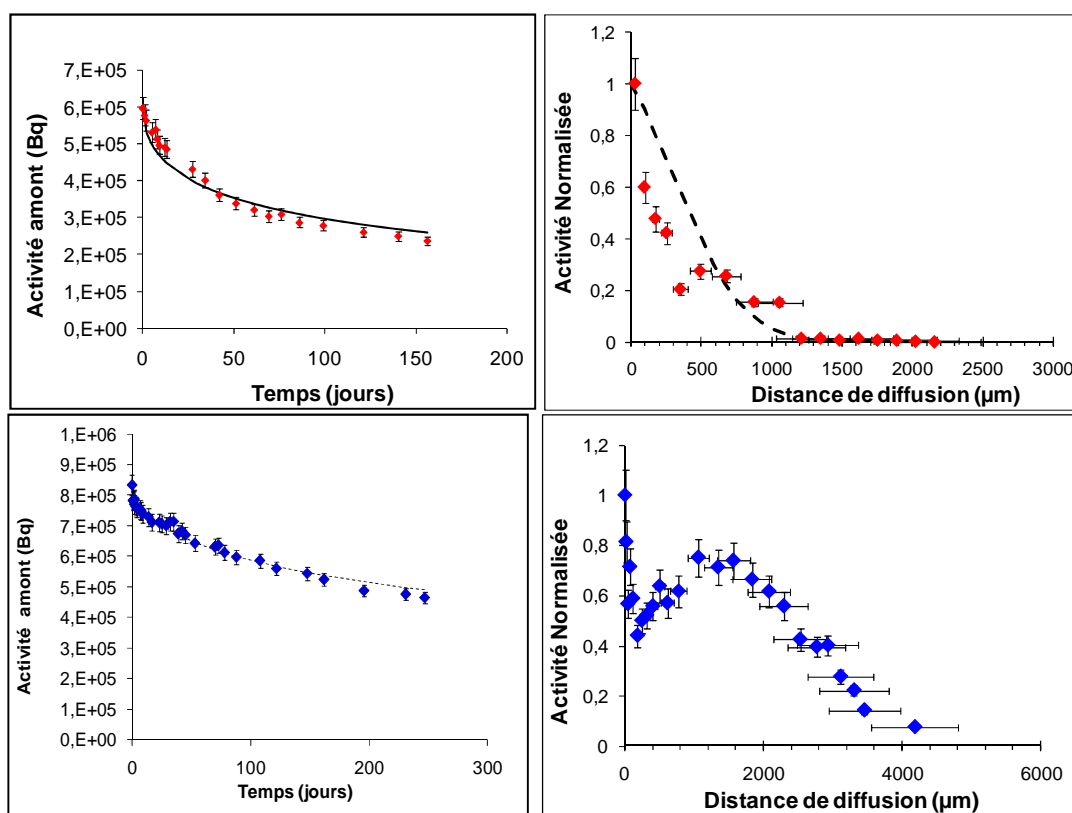


Figure 64 : Résultats expérimentaux et modélisations des activités en ^{75}Se dans les réservoirs amont et profils de diffusion du ^{75}Se dans les échantillons BDR2-2 et BDR2-4.

Les valeurs de ces paramètres, obtenues dans les échantillons BDR2-2, BDR2-3 et BDR2-4, sont présentées dans le Tableau 33. Elles sont comparées aux paramètres diffusifs du chlore-36 et du Se(VI) obtenus précédemment. Les valeurs de R_d calculées sont plus fortes pour les cellules soumises à de faibles concentrations initiales en Se(IV) (280 à 312 mL.g⁻¹) que pour la cellule soumise à une plus forte concentration initiale en Se(IV) (88 mL.g⁻¹).

Tableau 33 : Coefficients de diffusion effectifs, porosités accessibles et rapport de distribution du Se(IV) des échantillons BDR2-2, BDR2-3 et BDR2-4

Echantillons	[Se(IV)] mol.L ⁻¹	D _e (x10 ⁻¹² m ² .s ⁻¹)				Porosité (%)			R _d (⁷⁵ Se(IV)) mL.g ⁻¹
		³⁶ Cl ⁻	⁷⁵ Se _(VI)	⁷⁵ Se _(IV)	ε _a (³⁶ Cl ⁻)	α(⁷⁵ Se _(VI))	α(⁷⁵ Se _(IV))		
BDR2– 2	10 ⁻³	10	3,6	2,2	12	36	2,1x10 ⁴	88	
BDR2– 3	10 ⁻⁶	6,5	3,8	2,3	17	86	6,7x10 ⁴	280	
BDR2– 4	10 ⁻⁶	11	7,5	4 (2-5)	18	24	7,5x10 ⁴	312 (210-510)	

V.2.2.Diffusion du sélénium au travers du Toarcien supérieur

V.2.2.1.Diffusion du Se(VI) au travers du Toarcien supérieur

La Figure 65 présente les flux normés et les cumuls aval ainsi que leurs modélisations respectives réalisées lors du traçage au ⁷⁵Se(VI) sur les échantillons PH4-37-8 PH4-37-9. Le régime transitoire s'étend sur une période supérieure à 80 jours. On remarque que l'activité aval du Se(VI) dans la cellule PH4-37-9 évolue peu à partir de 60 jours. Ce changement dans le régime diffusif du Se(VI) n'est pour l'instant pas expliqué, d'autant plus que nous n'observons aucune modification de l'activité dans le réservoir amont. Ce dernier élément tend à confirmer l'absence de réduction biotique du Se(VI). Toutefois, par manque de temps, nous n'avons pas pu poursuivre le suivi de ces cellules.

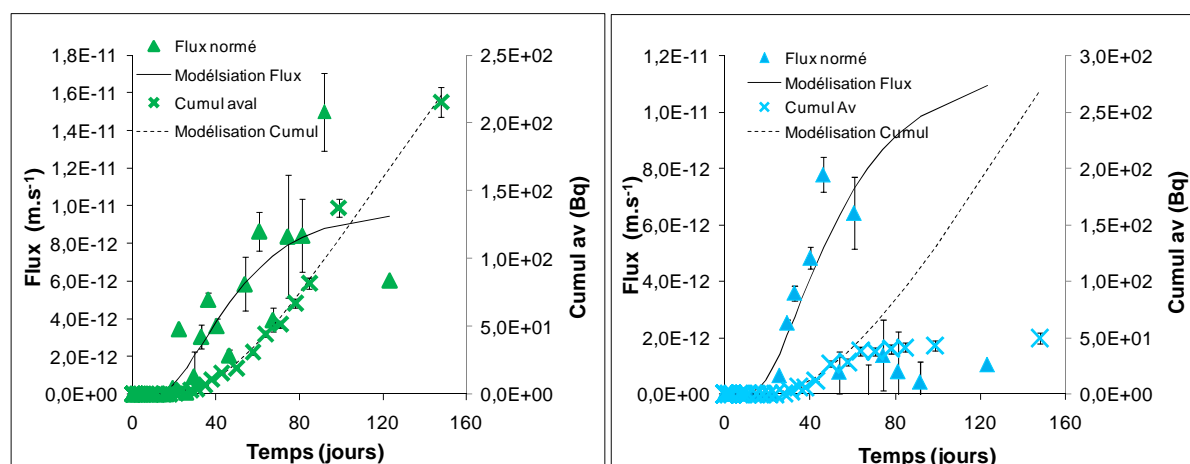


Figure 65 : Courbes du flux normé et cumul aval du ⁷⁵Se(VI) obtenues dans les échantillons PH4-37-8 et PH4-37-9

Les valeurs des paramètres de diffusion du Se(VI) obtenues dans les échantillons PH4-37-8 et PH4-37-9 sont présentées dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Coefficients de diffusion effectifs, porosités accessibles et rapport de distribution du Se(VI) des échantillons PH4-37-8 et PH4-37-9

Echantillon	[Se(VI)] mol.L ⁻¹	D _e x10 ⁻¹³ (m ² .s ⁻¹)			Porosité (%)			R _d (⁷⁵ Se(VI)) (mL.g ⁻¹)
		HTO	³⁶ Cl ⁻	⁷⁵ Se	ε _a (HTO)	ε _a (³⁶ Cl ⁻)	α(⁷⁵ Se(VI))	
PH4-37-8	10 ⁻⁴	70	4,7	1	15	3	4,5	-
PH4-37-9	10 ⁻⁶	71	5	1	14	2,7	4,5	-

Les modélisations réalisées ont permis de déterminer des valeurs de D_e(SeVI) dans l'échantillon PH4-37-8 comprises entre 0,9x10⁻¹³ et à 1,1x10⁻¹³ m².s⁻¹, tandis que les valeurs des ε_a sont comprises 3 entre 5%. Ces résultats sont à comparer aux paramètres diffusifs du chlore obtenus précédemment sur ces échantillons. Ainsi, jusqu'à 50 jours, nous n'avons pas remarqué de sorption significative du Se(VI) dans ces conditions expérimentales. En outre, les valeurs du D_e(Se(VI)) sont inférieures à celles du D_e(³⁶Cl⁻) d'un facteur compris entre quatre et cinq.

V.2.2.2. Diffusion conjointe du Se(IV) et du Se(VI) au travers du Toarcien supérieur

a. Suivi de l'activité du ⁷⁵Se en solution

La Figure 66 présente les résultats des suivis des activités dans les réservoirs amont, des flux normés et des cumuls aval acquis dans les échantillons PH4-37-5, PH4-37-6 et PH4-37-7. En amont, un suivi de l'état d'oxydation du sélénium a été réalisé.

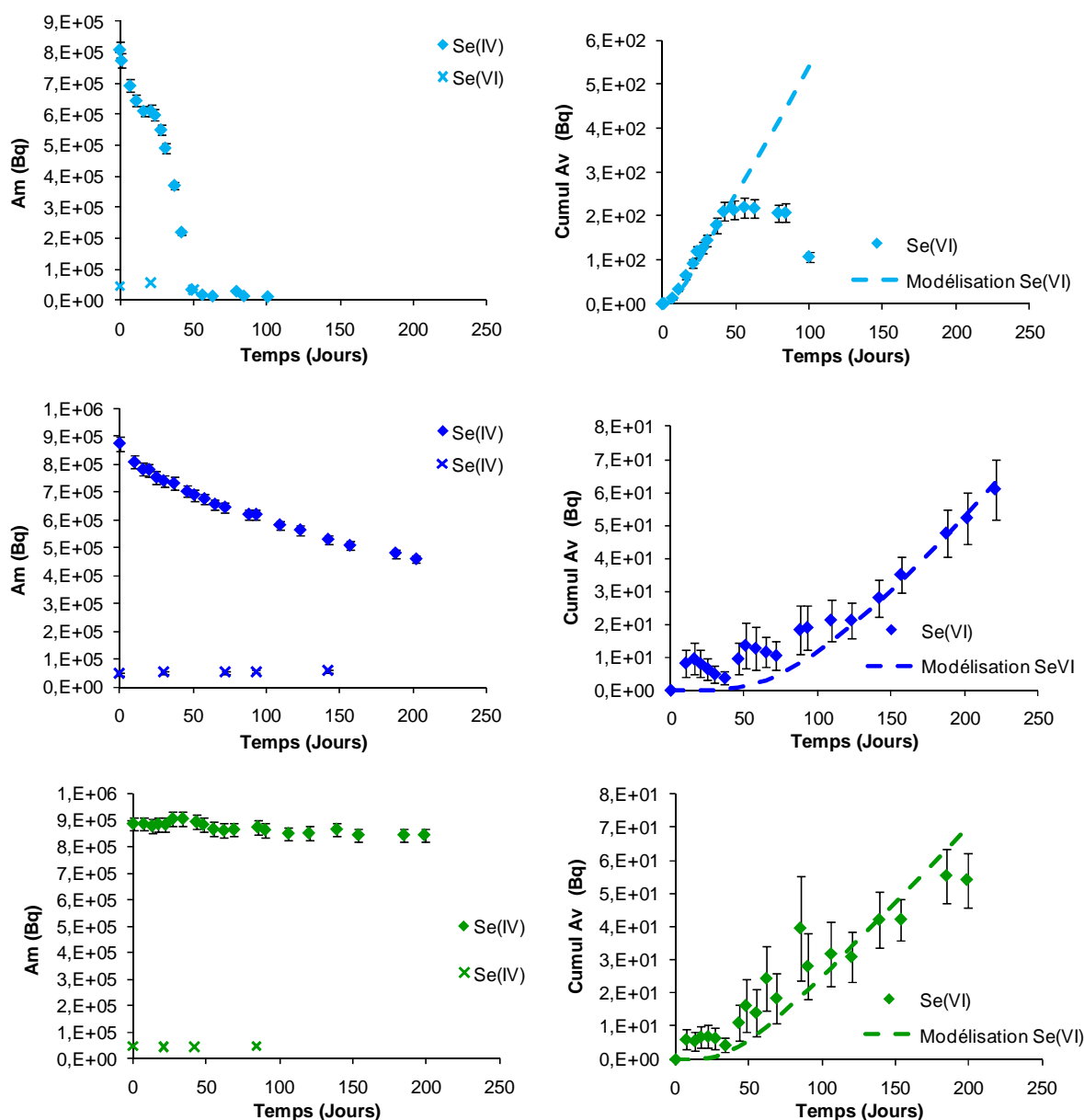


Figure 66 : Données expérimentales en solution du ^{75}Se obtenues dans les échantillons PH4-37-5(a), PH4-37-6(b) et PH4-37-7(c): les graphiques de gauche représentent les activités amont et ceux de droite les activités cumulées aval

De même que pour l'OPA, les activités en ^{75}Se mesurées en aval sont probablement sous la forme de Se(VI), le Se(IV) étant trop retenu pour traverser la roche jusqu'au réservoir aval. Les activités aval déterminées dans les échantillons PH4-37-6 et PH4-37-7 sont fortement dispersées car proches des limites de quantification. Néanmoins, une tendance suffisamment nette se distingue et nous permet de définir les propriétés de diffusion du Se(VI) dans cette roche. Si l'absence de donnée en aval sur le Se(IV) ne nous permet pas de quantifier les paramètres diffusifs de cet élément, une approche qualitative des courbes de l'activité amont donne une première approximation. En effet, on remarque que l'activité amont mesurée dans l'échantillon PH4-37-6, pour une forte concentration en Se(IV), reste relativement constante. En revanche, l'activité amont mesurée dans l'échantillon PH4-37-7, pour une faible concentration en Se(IV), montre une diminution plus importante de cette

activité. Ainsi cette première approche qualitative met en évidence une plus grande rétention du Se(IV) quand la concentration initiale est plus faible.

Les résultats obtenus dans l'échantillon PH4-37-5, un échantillon de Tournemire testé avec une composition d'eau synthétique proche de celle de l'OPA, présentent un comportement singulier aussi bien en amont qu'en aval. En effet, on remarque en amont un changement de régime après trente jours de diffusion : l'activité baisse brutalement pour devenir quasiment nulle. En parallèle, le cumul de l'activité aval devient stationnaire après quarante jours, signe que le sélénium ne diffuse plus, puis commence à décroître à partir de quatre-vingt jours environ. Cette décroissance est représentative d'une précipitation du $^{75}\text{Se(VI)}$ dans le réservoir aval.

On a réalisé des analyses du potentiel redox illustrées dans la Figure 67. On remarque que la chute des activités dans les réservoirs amont et aval est associée à une diminution du potentiel redox. Le milieu en devient même réducteur. Deux hypothèses pourraient expliquer ce comportement. La première met en jeu la présence d'une hétérogénéité minéralogique qui serait à l'origine de ces perturbations redox. La seconde implique une possible contamination bactérienne pendant l'expérience.

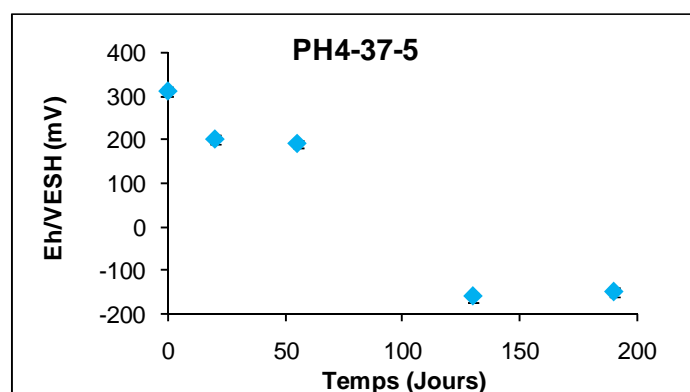


Figure 67 : Evolution du potentiel redox dans le réservoir amont de la cellule PH4-37-5.

Cependant, lors des phases de re-saturation et de diffusion de l'HTO et du $^{36}\text{Cl}^-$, nous n'avons détecté aucune perturbation redox. En outre, une réduction aussi rapide et quasiment totale du Se(VI) tendrait à éliminer les processus abiotiques, d'autant plus que les expériences en batch n'ont montré aucune rétention de cet état d'oxydation du sélénium. Ainsi, la forte réduction suspectée du Se(IV) et du Se(VI) aurait pour origine probable un artefact expérimental lié à une contamination microbienne.

Le Tableau 35 présente les valeurs de paramètres de diffusion estimées à partir des expériences de diffusion. Dans un premier temps, seuls les paramètres de transport du Se(VI) ont été estimés. Les valeurs de ces paramètres, obtenues dans les échantillons PH4-37-5, PH4-37-6 et PH4-37-7, sont comparées aux paramètres diffusifs de l'HTO et du chlore-36 précédemment obtenus sur ces échantillons. Il faut noter que les paramètres de diffusion proposés pour la cellule PH4-37-5 ont été estimés sur les quarante premiers jours, avant que l'activité du cumul aval ne commence à diminuer.

On remarque que, pour les trois échantillons étudiés, le Se(VI) a accès à des porosités apparentes plus importantes que le $^{36}\text{Cl}^-$. Ainsi, nous avons pu déterminer des valeurs de rapport de distribution (R_d) comprises entre 0,1 et 0,29 mL.g^{-1} pour une concentration initiale en Se(VI) de $10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$. En outre, les valeurs de $D_e(\text{Se(VI)})$ sont systématiquement inférieures à celles du $D_e(^{36}\text{Cl}^-)$.

Tableau 35 : Coefficients de diffusion effectifs, porosités accessibles et rapport de distribution du Se(VI) des échantillons PH4-37-5, PH4-37-6 et PH4-37-7

Echantillons	$[\text{Se(IV)}]$ mol.L^{-1}	$D_e \text{ (x10}^{13}\text{ m}^2\text{.s}^{-1}\text{)}$				Porosité (%)		$R_d(^{75}\text{Se}_{(\text{VI})})$ mL.g^{-1}
		HTO	$^{36}\text{Cl}^-$	$^{75}\text{Se}_{(\text{VI})}$	$\epsilon_a(\text{HTO})$	$\epsilon_a(^{36}\text{Cl}^-)$	$\alpha(^{75}\text{Se}_{(\text{VI})})$	
PH4-37-5	10^{-6}	83	18	12	12	3,5	25	0,084
PH4-37-6	10^{-3}	70	5,5	1,7	14	3,5	7	0,014
PH4-37-7	10^{-6}	71	3,7	1,2	14	3	13,5	0,043

b. Profil de diffusion du ^{75}Se

La diffusion du Se(IV) n'a pas été étudiée sur l'échantillon PH4-37-5 car la précipitation du sélénium, dont l'origine est supposée biotique, biaise toute possibilité d'interprétation de la migration du sélénium au travers du Toacien Supérieur. Nous avons donc réalisé des analyses du profil de diffusion du Se(IV) dans les échantillons PH4-37-6 et PH4-37-7.

La Figure 68 présente les résultats expérimentaux et les modélisations des activités dans les réservoirs amont et des profils de diffusion dans les échantillons PH4-37-6 et PH4-37-7. A une faible concentration initiale en Se(IV), le profil de diffusion du Se(IV) obtenu dans l'échantillon PH4-37-7 est en accord avec les données du réservoir amont. L'échantillon PH4-37-6, présente quant à lui un profil inattendu, comparable au profil obtenu sur l'échantillon d'OPA marqué avec une forte concentration en Se(IV) (BDR2-2). En effet, jusqu'aux 200 premiers μm , l'activité en ^{75}Se décroît pour ensuite progresser jusqu'à 600 μm . Au-delà de cette distance, l'activité décroît à nouveau. Un tel profil ne pouvant pas être représenté par un modèle de sorption linéaire, les paramètres de diffusion du Se(IV) de l'échantillon PH4-37-6 seront estimés d'après le ratio $D_e(\text{Se(VI)})/D_e(\text{Se(IV)})$ déterminé sur l'échantillon PH4-37-7.

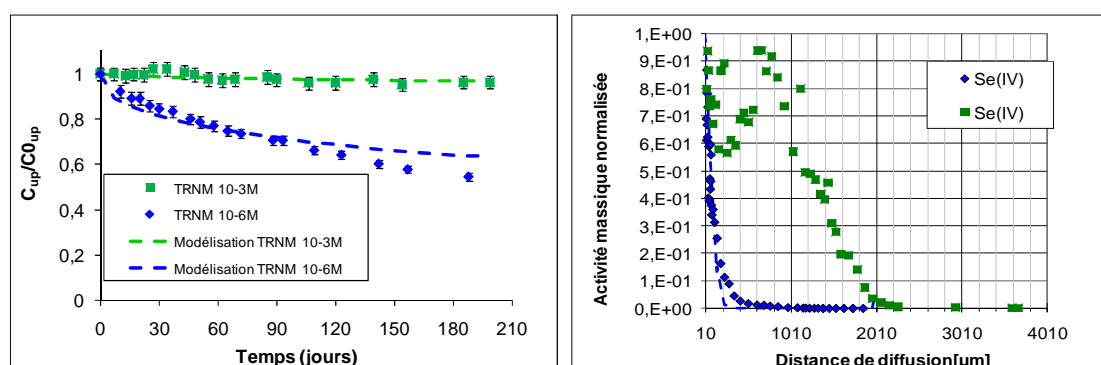


Figure 68 : Résultats expérimentaux et modélisations des activités en ^{75}Se dans les réservoirs amont et profils de diffusion du ^{75}Se dans les échantillons PH4-37-6 (en vert) et PH4-37-7 (en bleu).

Les valeurs des paramètres de diffusion du Se(IV), obtenues dans les échantillons PH4-37-6 et PH4-37-7, sont présentées dans le Tableau 36. Elles sont comparées aux paramètres diffusifs du chlore-36 et du Se(VI) précédemment obtenus sur ces échantillons.

On remarque que pour les deux échantillons étudiés, le Se(IV) a accès à une porosité apparente plus importante que le $^{36}\text{Cl}^-$. De même que dans l'OPA, à de faibles concentrations initiales en Se(IV), les valeurs de R_d sont plus fortes : 510 mL.g^{-1} à une concentration initiale de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ contre $5,7 \text{ mL.g}^{-1}$ à une concentration initiale de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Tableau 36 : Coefficients de diffusion effectifs, porosités accessibles et rapport de distribution du Se(IV) des échantillons PH4-37-5, PH4-37-6 et PH4-37-7

Echantillons	[Se(IV)] mol.L^{-1}	D_e ($\times 10^{13} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)				Porosité (%)		$R_d(^{75}\text{Se}_{(\text{IV})})$ mL.g^{-1}
		$^{36}\text{Cl}^-$	$^{75}\text{Se}_{(\text{VI})}$	$^{75}\text{Se}_{(\text{IV})}$	$\epsilon_a(^{36}\text{Cl}^-)$	$\alpha(^{75}\text{Se}_{(\text{VI})})$	$\alpha(^{75}\text{Se}_{(\text{IV})})$	
PH4-37-5	10^{-6}	18	12	-	-	-	-	-
PH4-37-6	10^{-3}	5,5	1,7	1	3,5	7	$1,4 \times 10^3$	5,7
PH4-37-7	10^{-6}	3,7	1,2	3,5	3	13,5	$1,2 \times 10^5$	510

V.3 . Diffusion du sélénium: Etude spectroscopique

Malgré l'acquisition de données de qualité, l'étude du devenir du sélénium dans la roche par une approche en solution et par l'acquisition de profils par micro-abrasion n'est pas suffisante pour comprendre la migration des sélénites et des séléniates dans des roches argileuses. En effet, il n'est pas possible de discriminer les réactions de sorption, liées à des échanges d'ions ou de ligands, des réactions de réduction et de précipitation. C'est pourquoi nous avons mis en place une étude spectroscopique de la rétention du sélénium dans le Toarcien supérieur et l'OPA. Cette étude vise à acquérir un profil de diffusion du sélénium dans la roche, avec un intérêt plus spécifique quant à l'état d'oxydation du sélénium retenu. En outre, des analyses conjointes de la distribution du sélénium et des éléments chimiques dans la roche nous permettront d'évaluer l'influence de certaines phases minérales sur la rétention du sélénium.

V.3.1. Répartition du Se dans la roche

V.3.1.1. Etude de faisabilité

Afin d'évaluer la faisabilité d'une étude de la distribution et de l'état redox du sélénium dans des roches argileuses indurées au moyen d'une approche spectroscopique, nous avons déterminé tout d'abord les énergies des seuils d'absorption des principaux états de valence du sélénium puis évalué les limites de détection du sélénium dans la roche.

Dans un premier temps, des analyses XAS ont été réalisées sur une référence de Se(0), ainsi que sur des sels de référence de Na_2SeO_3 et Na_2SeO_4 . Ces références nous permettent de

calibrer le signal XAS obtenu pour ces trois états d'oxydation du sélénium. En outre, nous avons réalisé trois expériences en batch marquées au sélénium inactif dans l'OPA : (i) un échantillon marqué avec une concentration en Se(IV) de 10^{-3} mol.L⁻¹, (ii) un échantillon marqué avec une concentration en Se(IV) de 10^{-4} mol.L⁻¹ et (iii) un échantillon marqué avec une concentration en Se(VI) de 2.10^{-3} mol.L⁻¹.

Les résultats des spectres XANES obtenus sur les références ainsi que sur l'échantillon d'OPA marqué au Se(IV) sont présentés dans la Figure 69. On distingue nettement les trois états d'oxydation analysés, avec un seuil d'absorption (E_0) de 12,659 KeV pour le Se(0), de 12,664 KeV pour le Se(IV) et enfin de 12,667 KeV pour le Se(VI). Il apparaît clairement que le E_0 augmente avec le degré d'oxydation du sélénium. Cela est en accord avec la diminution de la densité électronique autour du noyau de sélénium, ce qui a pour effet d'augmenter la stabilité de la liaison entre ce noyau et les électrons de cœur. En outre, le spectre XANES de l'échantillon d'OPA Se(IV) acquis par fluorescence montre que les concentrations sorbées sont suffisantes pour distinguer l'état d'oxydation du Se.

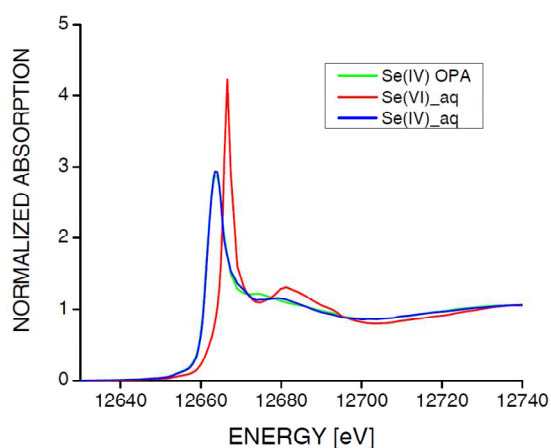


Figure 69 : Spectres XANES des références en Se(0), Se(IV) et Se(VI) et de l'échantillon OPA Se(IV)

La Figure 70 présente un spectre EXAFS acquis sur l'échantillon OPA Se(IV) en fluorescence. Ce résultat confirme la possibilité d'acquérir des données spectroscopiques du sélénium aux concentrations d'intérêt.

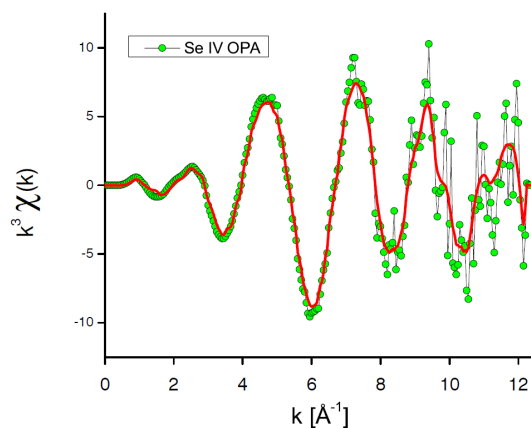


Figure 70 : Spectre EXAFS de l'échantillon OPA Se(IV) acquis en fluorescence

Les résultats des analyses spectroscopiques des échantillons en Batch de l'OPA ont indiqué une bonne statistique de comptage pour une concentration initiale en Se(IV) de 10^{-3} mol.L⁻¹. Un signal de moins bonne qualité, mais néanmoins suffisant pour réaliser des analyses XANES, est obtenu pour une concentration initiale en Se(IV) de 10^{-4} mol.L⁻¹. En revanche, aucun signal n'a été obtenu pour l'échantillon marqué avec une concentration en Se(VI) de 2.10^{-3} mol.L⁻¹.

V.3.1.2. Analyses des solutions amont

La Figure 71 présente le suivi des concentrations amont en Se(IV) réalisé pour les échantillons BDR0-2 et PH4-37-10. De même que lors des expériences en actif, la diminution de la concentration reste modérée pour ces concentrations initiales de 10^{-3} mol L⁻¹.

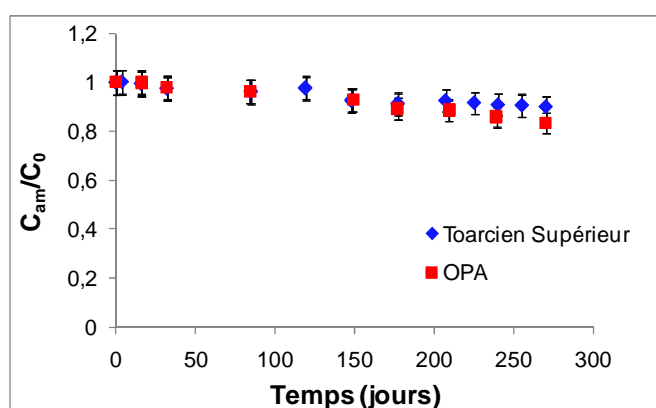


Figure 71 : Concentrations normées en Se(IV) dans les réservoirs amont des échantillons BDR0-2 (en rouge) et PH4-37-10 (en bleu)

Les mesures des valeurs de Eh et de pH réalisées à la fin de la phase de diffusion sont présentées dans le Tableau 37. Une légère augmentation du pH peut être observée dans les réservoirs amont des échantillons BDR0-2 et PH4-37-10. En outre, on remarque que si les valeurs du potentiel redox des échantillons BDR0-2 et PH4-37-10 sont comparables, celles mesurées dans l'échantillon BDR0-1, marqué au Se(VI), sont légèrement plus élevées.

Tableau 37 : Analyses Eh et pH des réservoirs amont et aval des échantillons BDR0-1, BDR0-2 et PH4-37-10

Echantillons	Réservoir amont		Réservoir aval	
	Eh (V _{ESH})	pH	Eh (V _{ESH})	pH
BDR0-1	0,44	7,4	0,44	7,4
BDR0-2	0,27	7,6	0,21	7,4
PH4-37-10	0,21	8,1	0,22	7,8

La Figure 72 présente le suivi de l'évolution de la composition en anions et cations majeurs de l'eau porale des réservoirs amont des échantillons BDR0-2 et PH4-37-10. On

remarque une stabilité de la composition de l'eau porale dans l'OPA. Cependant, on note une diminution de la concentration en Ca et Mg au cours du temps dans le Toarcien supérieur.

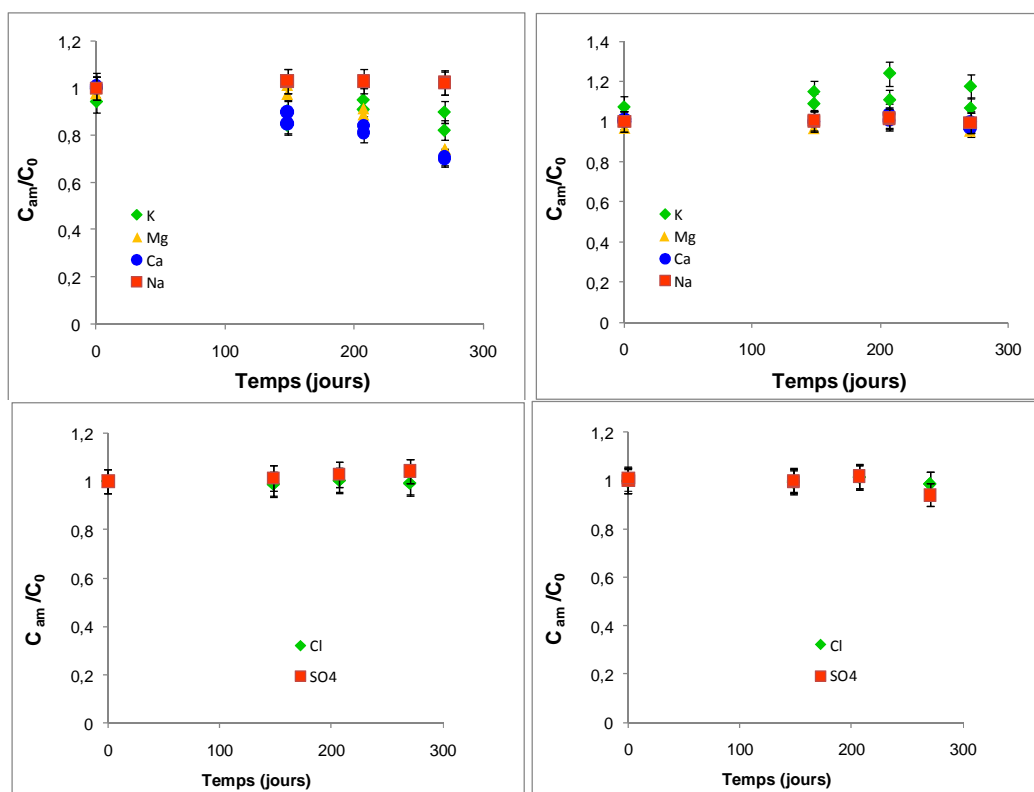


Figure 72 : Evolution de la composition en anions et cations majeurs de l'eau porale des réservoirs amont des échantillons BDR0-2 (à droite) et PH4-37-10 (à gauche)

V.3.1.3. Profil de diffusion du Se

Les profils de diffusion qui sont présentés dans cette partie ont été acquis par μ -XRF. Lors de ces analyses, nous avons obtenu des informations quant à la composition élémentaire de la roche.

a. Profil de diffusion du Se dans l'OPA

La Figure 73 présente une photographie étendue de l'échantillon BDR0-2. La zone en rouge représente la zone analysée par μ -XRF. Cette zone a été choisie sur une surface suffisamment large afin d'évaluer l'influence des frittés sur la diffusion.

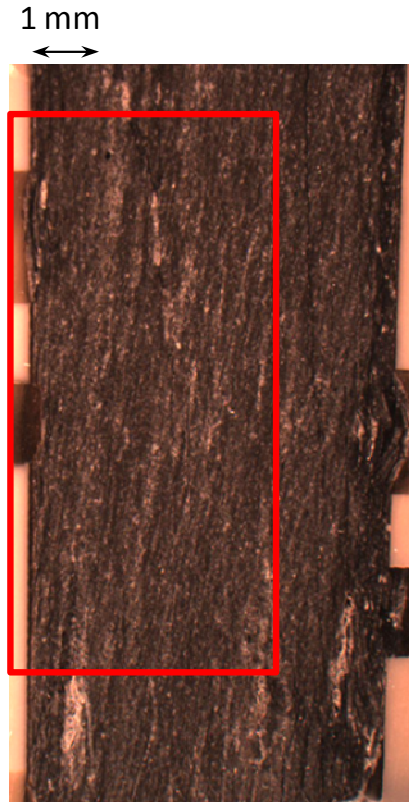


Figure 73 : Photographie étendue de l'échantillon BDR0-2

La Figure 74 présente une cartographie bidimensionnelle de la distribution du sélénium ainsi que le profil de diffusion linéaire associé. Une description de la distribution 2D du sélénium permet de mettre en évidence l'effet des plaques trouées au contact du réservoir amont. En effet, on remarque deux anomalies à la surface de la roche. Une comparaison de ces anomalies avec la Figure 73 montre qu'elles se situent au niveau des trous des plaques. Ainsi, l'excroissance à la surface serait liée au gonflement de la roche et le léger trou à un gonflement, suivi d'un délitement de la roche. Néanmoins, l'analyse du front de diffusion ne présente pas d'auréole de diffusion liée à la présence des plaques trouées.

Le profil de diffusion moyen du sélénium présente une décroissance de la concentration relativement linéaire du contact réservoir amont/roche jusqu'à 2,7 mm de profondeur. Puis, la concentration reste constante sur une distance de 0,5 mm, pour finalement décroître brusquement.

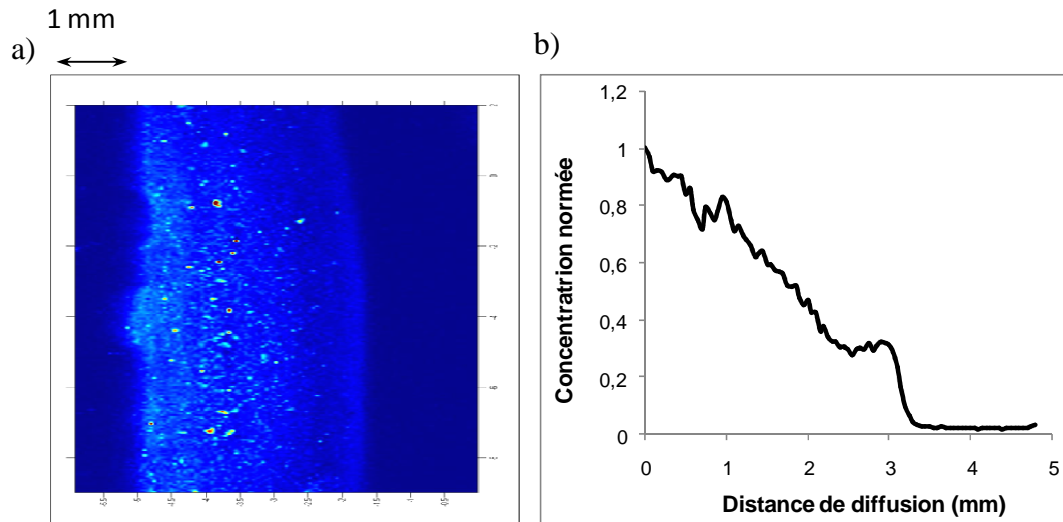


Figure 74 : (a) Cartographie μ -XRF de la distribution du Se et (b) profil de diffusion linéaire associé

Des profils de diffusion du Se acquis sur différentes sections de l'échantillon BDR0-2 sont présentés dans la Figure 75. La largeur de ces sections varie entre 1 et 5 mm. Les deux profils présentent des tendances très diverses. En effet, dans la Figure 75 (a), le profil de diffusion ressemble au profil présenté dans la Figure 74, avec néanmoins une augmentation de la concentration entre 1 et 1,5 mm de profondeur. La Figure 75 (b), quant à elle, présente un signal beaucoup plus complexe, s'illustrant par plusieurs régimes distincts. Dans un premier temps, la concentration augmente, du contact avec le réservoir amont jusqu'à une profondeur de 1,6 mm. Dans un second temps, de 1,6 à 3,7 mm de profondeur, la concentration en sélénium décroît avec un profil « en escalier » (succession d'une diminution de la concentration suivi d'un palier). Finalement, à l'instar des profils de diffusion présentés dans la Figure 74 et Figure 75 (a), la concentration en sélénium chute brutalement pour devenir négligeable.

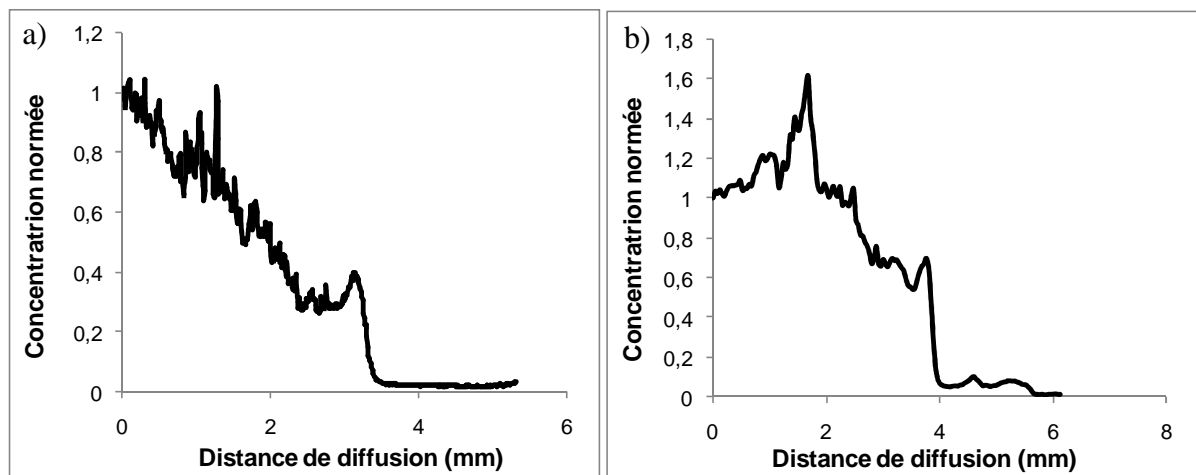


Figure 75 : Profils de diffusion du Se acquis sur différentes sections dans l'échantillon BDR0-2

Au regard de la complexité et de la diversité des profils de diffusions observés, il apparaît distinctement que la diffusion du sélénium dans l'OPA est très hétérogène. En outre, l'augmentation de la concentration observée dans les premiers mm de certains profils, ainsi

que la brusque chute de la concentration au niveau du front de diffusion laissent à penser que non seulement la rétention du sélénium n'est pas linéaire et que la minéralogie influence grandement la rétention, mais également que des processus redox au sein de la roche modifient le comportement du sélénium.

b. Profil de diffusion du Se dans le Toarcien supérieur

La Figure 76 présente une photographie étendue de l'échantillon PH4-37-10. L'observation de la photographie de cet échantillon montre une fracture qui parcourt l'échantillon. La zone en rouge représente la zone analysée par μ -XRF. Cette zone a été choisie afin d'observer les premiers mm de diffusion du Se d'une part et l'influence d'une fracture sur le transport du Se d'autre part.

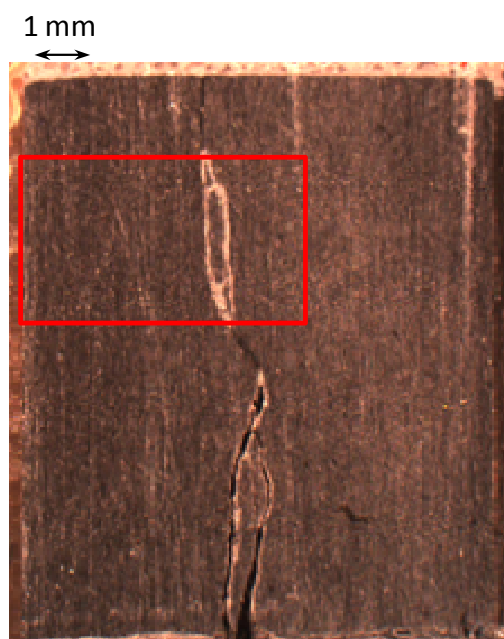


Figure 76 : Photographie étendue de l'échantillon PH4-37-10

La Figure 77 présente une cartographie bidimensionnelle déterminée par μ -XRF de la distribution du sélénium ainsi que son profil de diffusion linéaire.

La distribution du sélénium adopte un profil en « U » dans le premier mm de la roche : de 0 à 200 μ m, la concentration baisse pour augmenter ensuite jusqu'à une profondeur de 800 μ m. Au-delà, la concentration dans la roche continue à décroître. Ce profil est similaire à celui observé lors du traçage au $^{75}\text{Se(IV)}$ à 10^3 mol.L^{-1} dans l'échantillon PH4-37-6. En outre, à une distance d'environ 3 mm de l'amont, on observe de nouveau une augmentation de la concentration en sélénium dans la roche. L'observation de la photographie de cet échantillon (Figure 76) montre que la fracture qui le parcourt est située au même niveau. Cette augmentation de la concentration en sélénium est donc liée à la fracturation de l'échantillon, à l'origine d'un chemin préférentiel pour le transport du sélénium.

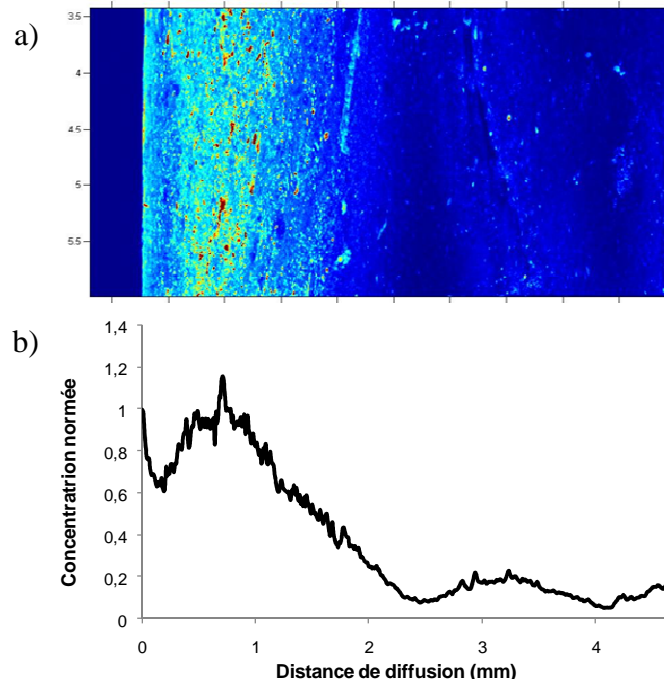


Figure 77 : (a) Cartographie μ -XRF de la distribution du Se et (b) profil de diffusion linéaire associé

Des profils de diffusion du Se acquis sur différentes sections de l'échantillon PH4-37-10 sont présentés dans la Figure 78. La largeur de ces sections est comprise entre 0,2 et 2,5 mm. De façon générale, l'essentiel de la concentration se situe dans les 2 premiers mm. En fonction de la présence ou non d'une fracturation dans la section étudiée, on remarque une augmentation de la concentration à environ 3/5 mm du réservoir amont.

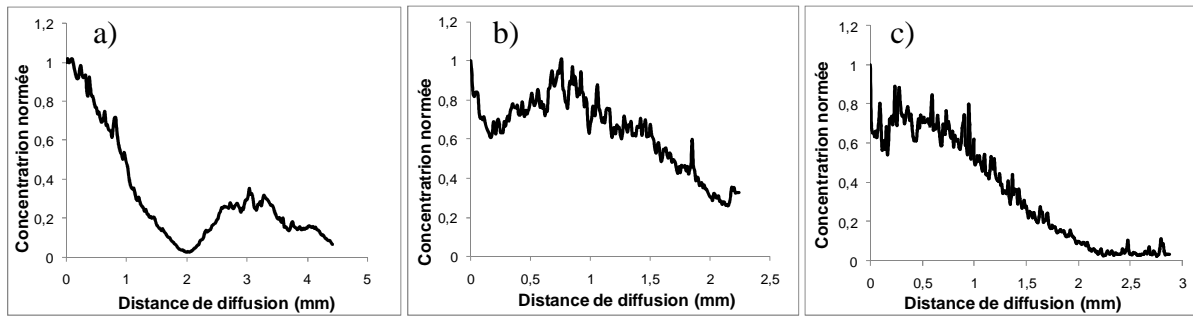


Figure 78 : Profils de diffusion du Se acquis sur différentes sections dans l'échantillon PH4-37-10

L'une des différences majeures observées entre les quatre profils de diffusion réalisés dans l'échantillon PH4-37-10 concerne l'évolution de la concentration en sélénium dans le premier mm. En effet, dans la Figure 78 (a), le profil de diffusion décroît linéairement. Dans la Figure 78 (b) le profil de diffusion indique une concentration constante de sélénium. Enfin la Figure 78 (c) indique quant à elle un profil en « U » assez similaire à celui observé dans la Figure 77.

Il faut noter que le profil réalisé dans la Figure 78 (a) est perturbé par une fracture dans les premiers μ m.

V.3.2. Cartographie de la distribution redox de Se

Au regard de la sensibilité au redox du sélénium et des possibles réactions de réduction/précipitation au contact de certaines phases minérales, dont la pyrite, nous avons choisi d'étudier la distribution de l'état d'oxydation du sélénium dans la roche : cela nous permet notamment de discriminer les phénomènes de rétention dus à la sorption de ceux dus à la réduction/précipitation.

V.3.2.1. Analyse de l'état d'oxydation du sélénium dans l'OPA

a. Migration des sélénites dans l'OPA

L'acquisition de cartes de répartition du sélénium en fonction de son état d'oxydation nécessite la réalisation de trois cartographies μ -XRF à trois énergies. Le choix des énergies a été conditionné par les spectres XANES du Se(0), Se(IV) et Se(VI) obtenus dans la Figure 69. Une énergie de 12,659 KeV permet d'acquérir la distribution du Se(0), une énergie de 12,664 KeV la distribution du Se(IV) et une énergie de 12,70 KeV la distribution du sélénium total. La répartition relative de l'état d'oxydation du Se(0) est définie par le rapport $XRF(12,659 \text{ KeV}) / XRF(12,664 \text{ KeV})$. Inversement, la répartition relative du Se(IV) est définie par le rapport $XRF(12,664 \text{ KeV}) / XRF(12,659 \text{ KeV})$.

Il faut noter que l'utilisation du terme « Se(0) » est erronée. En effet, Charlet *et al.* (2007) ont montré que les seuils d'adsorption des formes réduites du sélénium (Se(0), Se(-I) et Se(-II)) observées sur les spectres XANES répondaient aux mêmes énergies (Figure 79). Les états d'oxydation les plus réduits montrent un épaulement après le premier pic. Or, dans le cadre de cette étude, la présence de Se(IV) pourrait interagir avec l'épaulement du Se(-I) et du Se(-II). Nous ne pourrions donc pas différencier le Se(0), le Se(-I) et le Se(-II) dans cette étude. Nous préférons donc utiliser le terme générique de « sélénium réduit » (Se(réduit)) plutôt que de faire référence au Se(0).

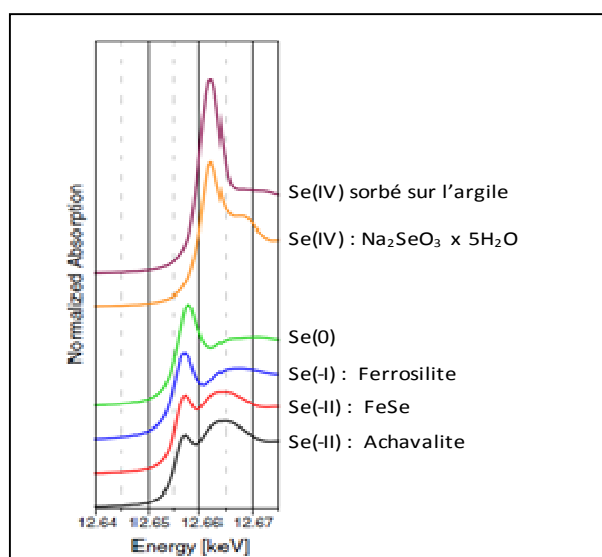


Figure 79 : Spectres XANES du Se(-II), Se(-I), Se(0) et Se(IV) (Charlet *et al.*, 2007)

Dans un premier temps, nous avons étudié la concordance entre les cartes redox et les analyses XAS. Les Figure 80 (a) et (b) présentent les cartographies de distribution du sélénium déterminées par μ -XRF dans l'échantillon BDR0-2 à une énergie de 12,659 KeV et

de 12,664 KeV. Les Figure 80 (c) et (d) présentent les cartographies des teneurs relatives en Se(réduit) et en Se(IV) calculées d'après les cartographies μ -XRF des Figure 80 (a) et (b).

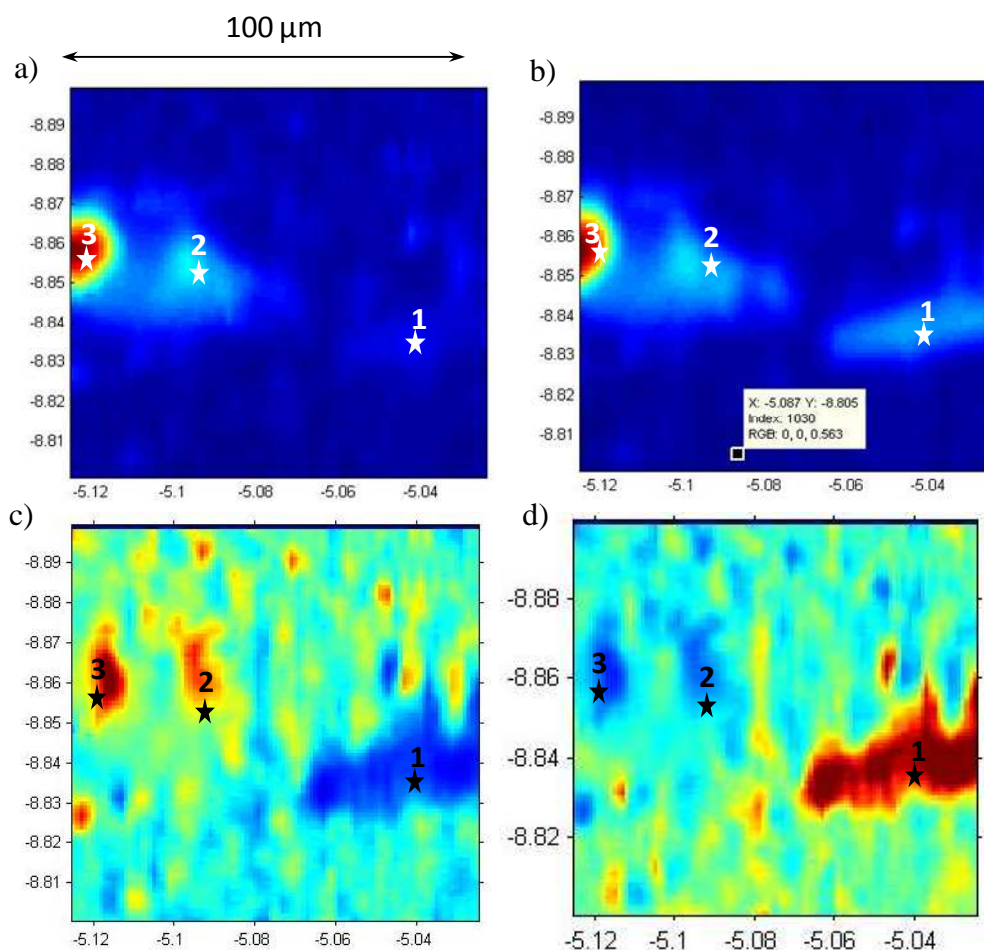


Figure 80 : Cartographies μ -XRF dans BDR0-2 de la distribution du Se réduit (a) et du Se réduit et du Se(IV) (b). Distribution relative du Se réduit (c) et du Se(IV) (d).

Nous avons sélectionné sur la Figure 80 trois zones qui présentent des caractéristiques différentes de distribution du sélénium. D'une part, la zone 1 est caractérisée par une prédominance du Se(IV) sur le Se(réduit). La concentration en Se(IV) y est moyenne. D'autre part, la zone 2 est caractérisée par une prédominance de Se(réduit) par rapport au Se(IV). Les concentrations en Se(IV) et en Se(réduit) y sont également moyennes. Enfin, la zone 3 est caractérisée par une prédominance du Se(réduit) vis-à-vis du Se(IV). C'est la zone la plus concentrée en sélénium de la surface étudiée. En outre, la concentration en Se(IV) y est aussi importante.

Nous avons réalisé des analyses μ -XAS sur ces trois zones afin de vérifier la validité des cartographies redox du sélénium. La Figure 81 présente les spectres XANES obtenus sur ces trois analyses.

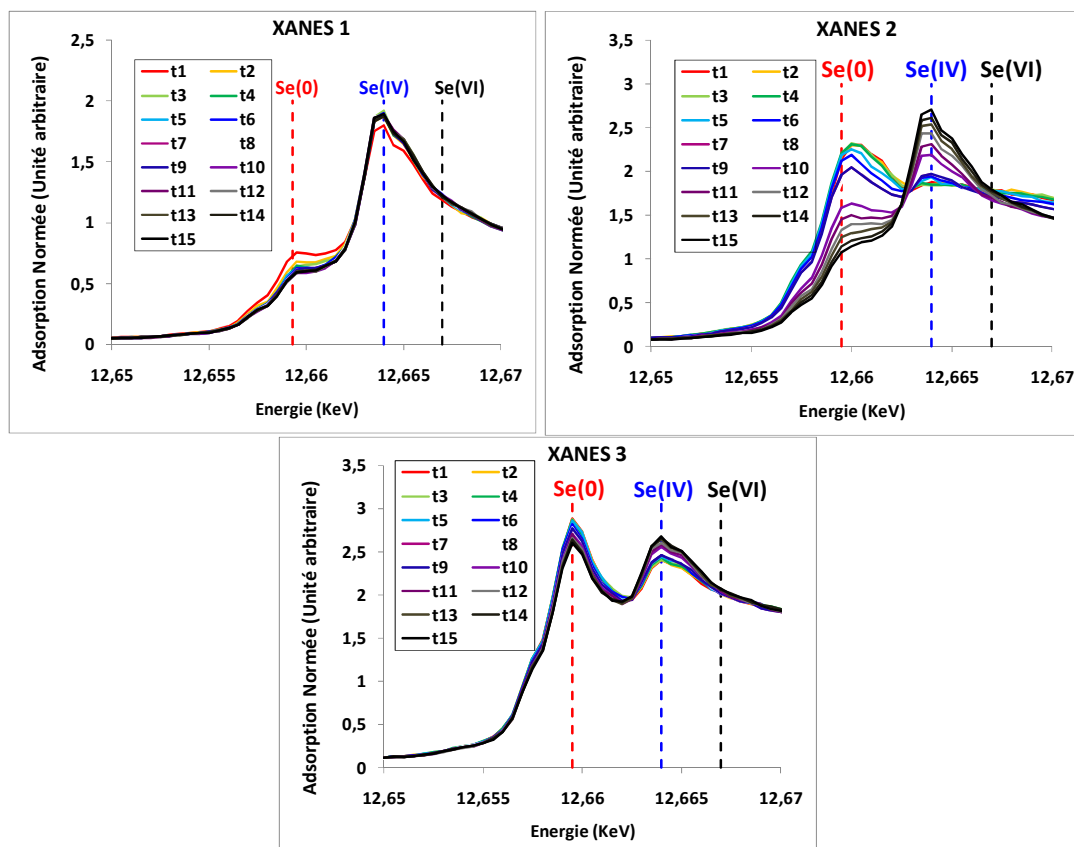


Figure 81 : Spectres XANES acquis dans l'échantillon BDR0-2 des zones 1, 2 et 3.

Les analyses XAS réalisées sur la zone 1 confirment la prédominance du Se(IV). On remarque néanmoins la présence d'un faible signal de Se(réduit) qui s'estompe au cours des analyses, probablement suite à une photo-oxydation induite par la ligne de lumière.

Les analyses XAS réalisées dans la zone 2 confirment dans un premier temps la présence majoritaire de sélénium sous une forme réduite. Néanmoins, au cours des analyses, on remarque une importante photo-oxydation du sélénium réduit. Il faut noter que l'acquisition de chaque spectre nécessite un temps d'analyse de 10 minutes. Ainsi, une photo-oxydation du Se(0) nécessite plusieurs dizaines de minutes pour être significative. Il faut comparer ce temps aux 0,2 secondes de temps d'acquisition réalisé pour chaque incrémentation lors des analyses μ -XRF. Malgré un artefact induit par la photo-oxydation lors des analyses XAS, les profils de distribution de l'état d'oxydation du sélénium lors des analyses XRF devraient rester représentatifs grâce à la rapidité d'acquisition de cette technique.

Les analyses XAS réalisées dans la zone 3 confirment la présence majoritaire de Se(réduit) ainsi que la présence non négligeable de Se(IV). Contrairement à la zone 2, le Se(réduit) n'est pas oxydé. Cette stabilité du Se(réduit) dénote probablement la présence de plusieurs processus de réduction dans la roche : d'un côté, une forme de sélénium réduit qui est ré-oxydée sous l'effet de la ligne, et de l'autre, une forme réduite qui reste stable malgré la capacité de photo-oxydation de la ligne.

Si cette comparaison des cartes redox et des analyses XAS valide la représentativité des cartes redox, elle souligne également la présence de trois processus de rétention. Le premier processus est à l'origine de la sorption du Se(IV). Le second processus est à l'origine

d'une réduction du sélénium. Néanmoins, cette réduction n'est pas stable sous le faisceau. Le troisième et dernier processus est lui aussi à l'origine d'une réduction du sélénium, mais une réduction stable sous la ligne de lumière. On suppose que cette stabilité est liée à une plus grande imbrication du sélénium dans le réseau cristallin de la pyrite.

Les Figure 82 (a), (b) et (c) présentent les cartes de distribution du sélénium déterminées par μ -XRF dans l'échantillon BDR0-2 à une énergie de 12,659 KeV, 12,664 KeV et 12,7. Les Figure 82 (d) et (e) présentent les cartographies des teneurs relatives en Se(réduit) et en Se(IV) calculées d'après les cartographies μ -XRF des Figure 82 (a) et (b).

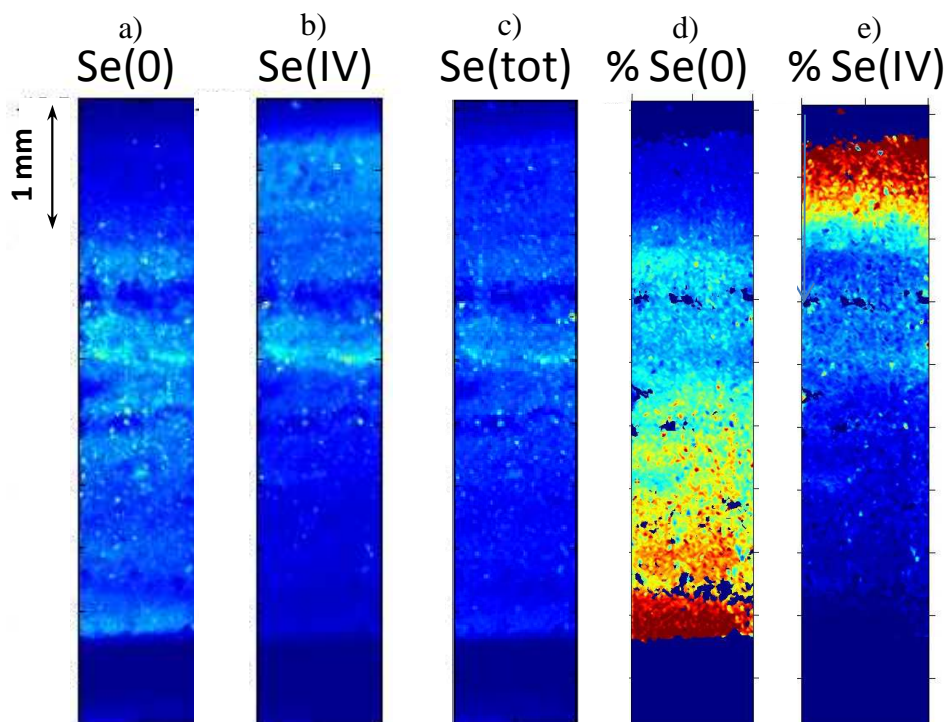


Figure 82 : Cartographies μ -XRF dans BDR0-2 de la distribution du Se réduit (a), Se(IV) (b) et Se(total)(c). Concentration relative en Se réduit (d) et en Se(IV) (e).

On distingue une modification de l'état redox du Se au sein de la roche. Ainsi, dans le premier mm du profil de diffusion, le sélénium se trouve essentiellement sous la forme de Se(IV). Ensuite, le sélénium se réduit en pénétrant plus en profondeur dans la roche, le long du profil de diffusion, pour devenir totalement réduit au niveau du front de diffusion. En outre, on remarque au sein de la zone réduite des petits « hot-spots » de Se(IV).

La Figure 83 présente les profils de diffusion 1D du Se(réduit), Se(IV) et Se(total) déterminés d'après les Figure 83 (a), (b) et (c). La concentration en sélénium est normée d'après le signal du Se(total) à l'interface réservoir/roche.

Ainsi, on remarque qu'à proximité du réservoir amont, le sélénium retenu dans la roche est majoritairement sous un degré d'oxydation +IV. Au fur et à mesure que le sélénium s'enfonce dans la roche, la concentration en Se(réduit) augmente pour finalement être le principal état d'oxydation dans la roche, notamment au niveau du front de diffusion, où la concentration en Se(réduit) est deux fois supérieure à celle du Se(IV)

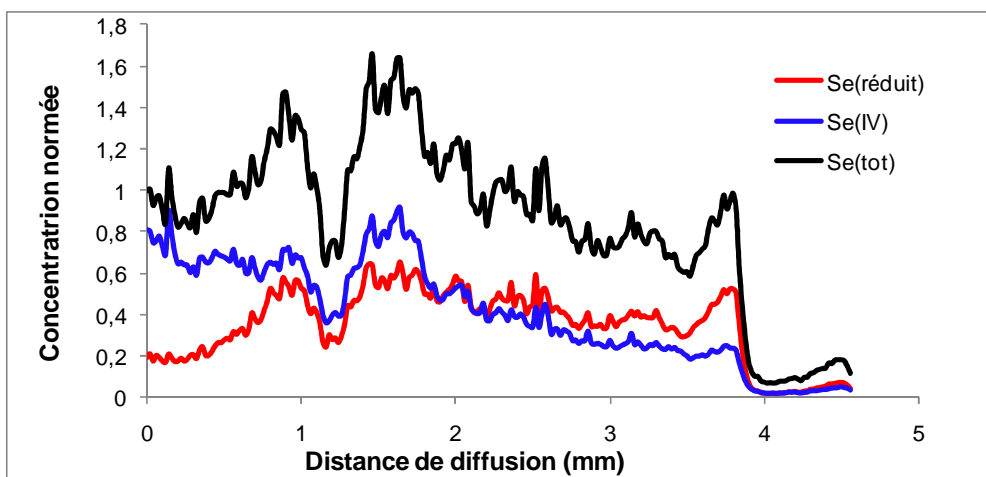


Figure 83 : Profils de diffusion normée du Se(réduit,) Se(IV) et Se(total) déterminés à partir des cartographies XRF présentées en figure 81.

On a réalisé des analyses XANES dans le front de diffusion. Les résultats sont présentés dans la Figure 84. On remarque une photo-oxydation du Se(0) au cours du temps.

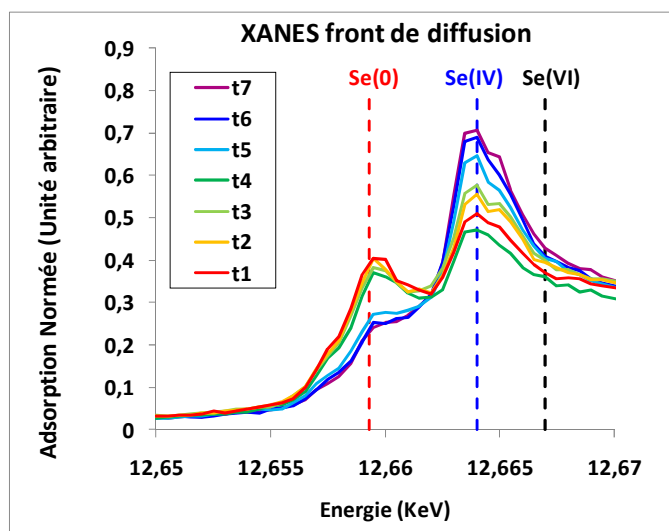


Figure 84 : Spectres XANES du front de diffusion du Se dans l'OPA.

b. Migration des sélénates dans l'OPA

Une étude spectroscopique a été réalisée sur un échantillon d'OPA, le BDR0-1, sur lequel a été réalisée une expérience de diffusion avec une concentration initiale en séléniate de $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. La Figure 85 présente la distribution du sélénium dans l'échantillon. Il faut noter que le signal est environ vingt fois plus faible que celui observé lors du traçage au Se(IV), alors que la concentration initiale est deux fois plus élevée. Néanmoins, l'observation d'une telle quantité de sélénium reste conséquente pour cet élément, notamment au regard des résultats obtenus lors du traçage ^{75}Se ; à savoir que le R_d du Se(VI) est inférieur à celui du Se(IV) de presque quatre ordres de grandeur.

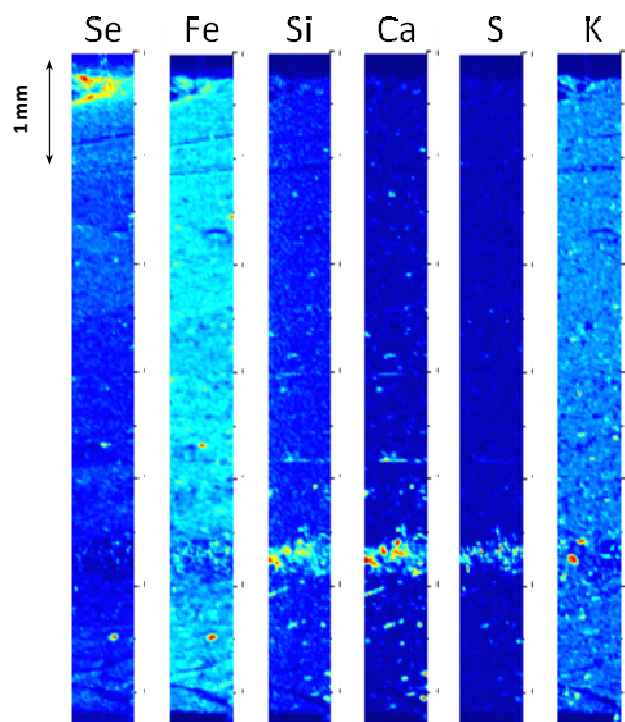


Figure 85 : Cartographie μ XRF de la distribution du Sélénium et des éléments majeurs de la roche dans l'échantillon BDR0-1, tracé au $[Se(VI)] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

On a réalisé des analyses XANES dans cet échantillon. Ces analyses sont présentées en Figure 86.

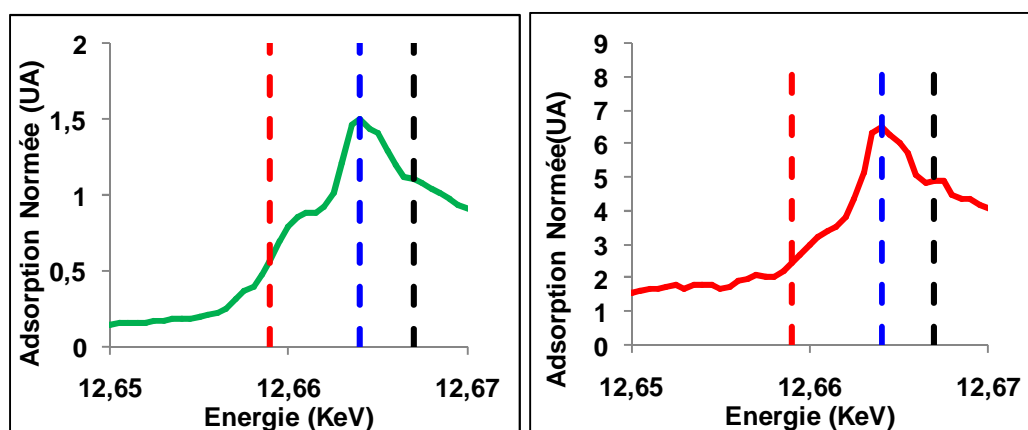


Figure 86 : Spectres XANES du Se dans l'échantillon BDR0-1 suite à une traçage au Se(VI).
A gauche, en vert, analyses réalisées à 0,1 mm du réservoir amont. A droite, en rouge, analyses réalisées à 5,7 mm du réservoir amont

Les spectres obtenus ne présentent pas de signal significatif du Se(VI). En revanche, on remarque une présence significative de Se(IV) ainsi qu'une probable présence de Se(réduit) à 0,1 mm du réservoir amont. En outre, on peut noter la présence d'une réduction du Se(VI) en Se(IV) à une distance de 5,7 mm du réservoir amont.

V.3.2.2. Analyse de l'état d'oxydation du sélénium dans le Toarcien supérieur

Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la distribution spatiale de l'état d'oxydation du sélénium dans une section de l'échantillon PH4-37-10. Les Figure 87 (a), (b) et (c) présentent les cartes de distribution du sélénium déterminées par μ -XRF à des énergies de 12,659 KeV, 12,664 KeV et 12,7 KeV. Les Figure 87 (d) et (e) présentent les cartographies des teneurs relatives en Se(réduit) et en Se(IV) calculées d'après les cartographies μ -XRF des Figure 87 (a) et (b).

De même que lors de l'étude de l'OPA, on distingue une modification de l'état redox du Se au sein de la roche. Ainsi, dans les 250 premiers μm du profil de diffusion, le sélénium se trouve essentiellement sous la forme de Se(IV). Ensuite, le sélénium se réduit rapidement. En outre, on remarque au sein de la zone réduite de nombreux « hot-spots » de Se(IV).

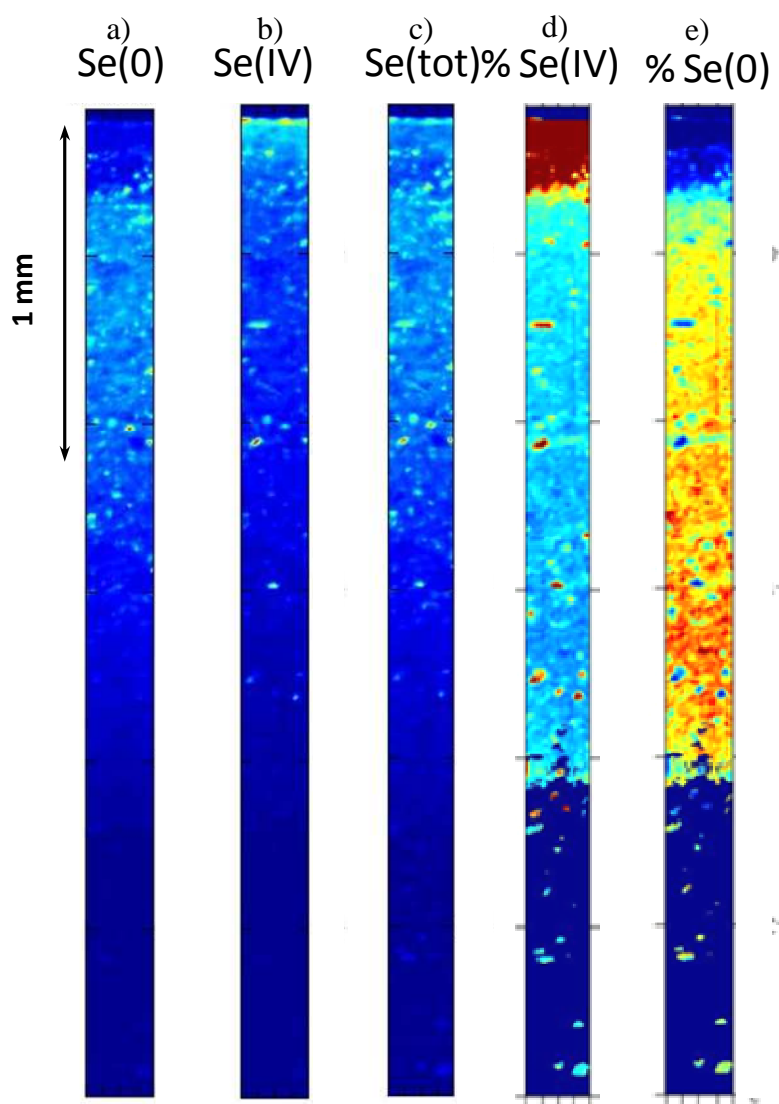


Figure 87 : Cartographies μ -XRF de la distribution du Se réduit (a), Se(IV) (b) et Se(total) (c). Concentration relative en Se(IV) (d) et en Se réduit (e).

La Figure 88 présente les profils de diffusion 1D du Se(réduit), Se(IV) et Se(total) déterminées d'après Les Figure 87 (a), (b) et (c). La concentration en sélénium est normée d'après le signal du Se(total) à l'interface réservoir/roche.

Ainsi, on remarque qu'à proximité du réservoir amont, le sélénium retenu dans la roche est majoritairement sous un degré d'oxydation +IV. Dans les 250 premiers μm , la concentration en Se(réduit) augmente tandis que celle en Se(IV) diminue de façon relativement régulière. Au-delà de cette distance, les concentrations en Se(réduit) et Se(IV) sont équivalentes.

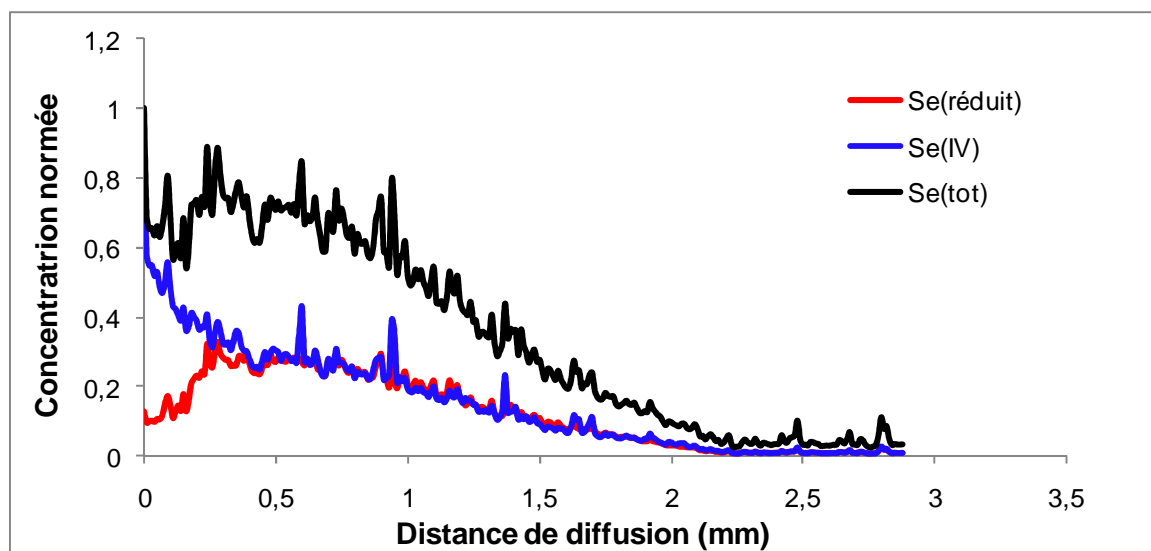
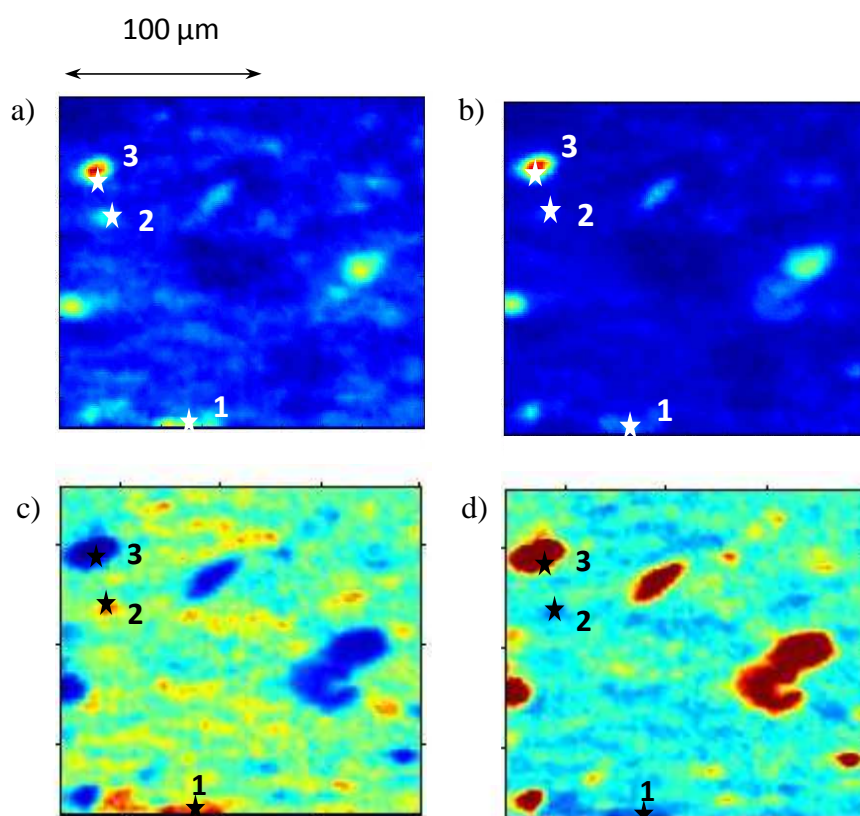


Figure 88 : Profils de diffusion normés du Se(réduit), Se(IV) et Se(total) dans le Toarcien supérieur, déterminés d'après les cartographies XRF présentées en Figure 87

A l'issue de cette étude, on s'est intéressé plus spécifiquement à la répartition de l'état d'oxydation du sélénium dans une zone distante de 1,5 mm du réservoir amont. Les Figure 89 (a) et (b) présentent les cartographies de distribution du sélénium déterminées par μ -XRF dans l'échantillon PH4-37-10 à une énergie de 12,659 KeV et de 12,664 KeV. Les Figure 89(c) et d présentent les cartographies des teneurs relatives en Se(réduit) et en Se(IV) calculées d'après les cartographies μ -XRF des Figure 89 (a) et (b).

Nous avons sélectionné sur la Figure 89 trois zones qui présentent des caractéristiques différentes de distribution du sélénium. La zone 1 est caractérisée par une dominance du Se(réduit) vis-à-vis du Se(IV). La concentration en Se(0) est importante et il y a peu de Se(IV). La zone 2 est caractérisée par une dominance de Se(réduit) par rapport au Se(IV). La concentration en Se(0) est moyenne et il y a peu de Se(IV). Enfin, la zone 3 est caractérisée par une dominance du Se(IV) vis-à-vis du Se(réduit). C'est la zone la plus concentrée en sélénium de la surface étudiée.



*Figure 89 : Cartographies μ -XRF de la distribution du Se réduit (a), Se(IV) (b) et Se(total).
Concentration relative en Se réduit (d) et en Se(IV) (e).*

Nous avons réalisé des analyses XAS sur ces trois zones afin d'évaluer précisément l'état d'oxydation du sélénium, ainsi que la stabilité du sélénium sous le faisceau. En effet, les analyses réalisés sur l'OPA ont montré que certain « hot-spot » de Se(réduit) étaient plus stables que d'autres suite à une exposition prolongée au faisceau. La Figure 90 présente les spectres EXAFS obtenus sur ces trois analyses.

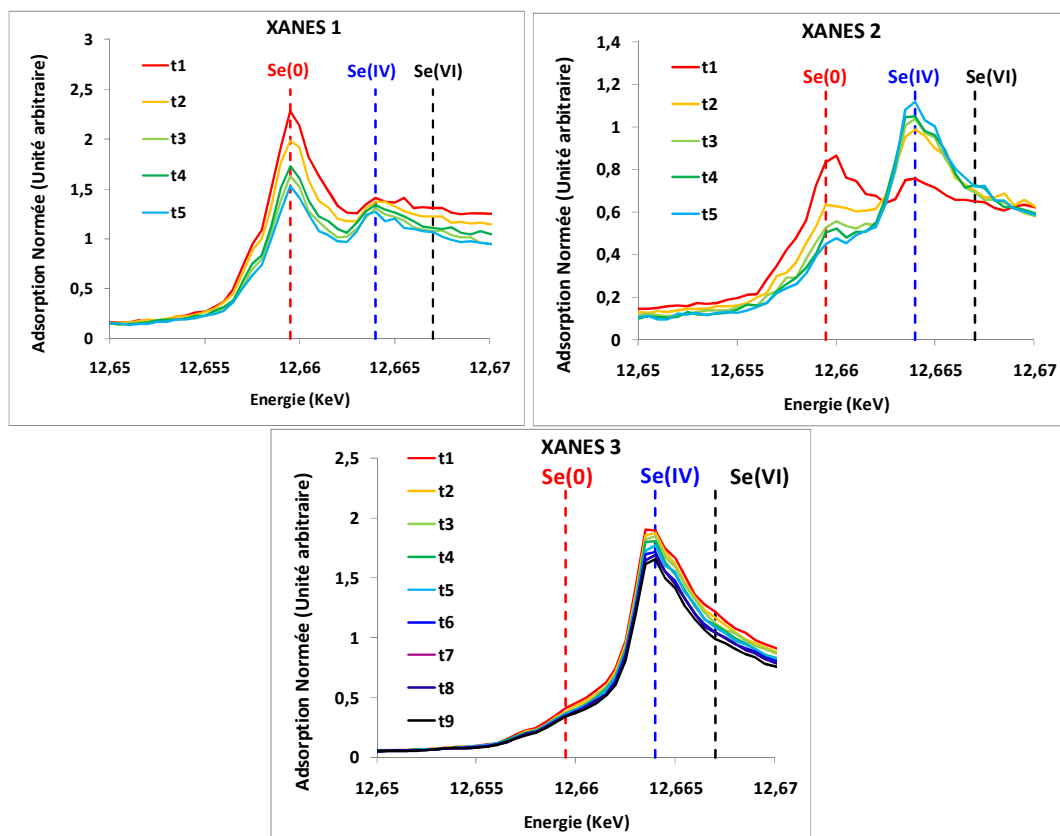


Figure 90 : Spectres XANES des zones 1, 2 et 3.

Les analyses XAS réalisées sur la zone 1 confirment la prédominance du Se(réduit). On remarque néanmoins la présence d'un faible signal de Se(IV). Dans cette zone, le Se(réduit) est relativement stable. On observe néanmoins une oxydation significative. Les analyses XAS réalisées dans la zone 2 confirment dans un premier temps la présence majoritaire de sélénium sous une forme réduite. Néanmoins, au cours des analyses, on remarque une importante photo-oxydation du sélénium réduit. Dans cette zone, le Se(réduit) est moins stable. Enfin, les analyses XAS réalisées dans la zone 3 confirment la présence de Se(IV). Il est intéressant de constater la présence dans cet échantillon des espèces réduites et oxydées à quelques μm de distance. Une telle observation dénote une claire influence de la minéralogie.

V.4 . Discussion

V.4.1. Rétention du sélénium en batch

Les expériences en batch présentent l'avantage d'être rapides à mettre en œuvre, et dans le cas de notre étude, procurent des informations quant à la relation entre la concentration et le rapport de distribution. De telles informations sont essentielles pour la compréhension et la modélisation de la migration d'un élément au travers des roches argileuses. En outre, comme l'illustre la Figure 91, ce type d'expérience nous permet de comparer la capacité de rétention de quatre systèmes eau/roche.

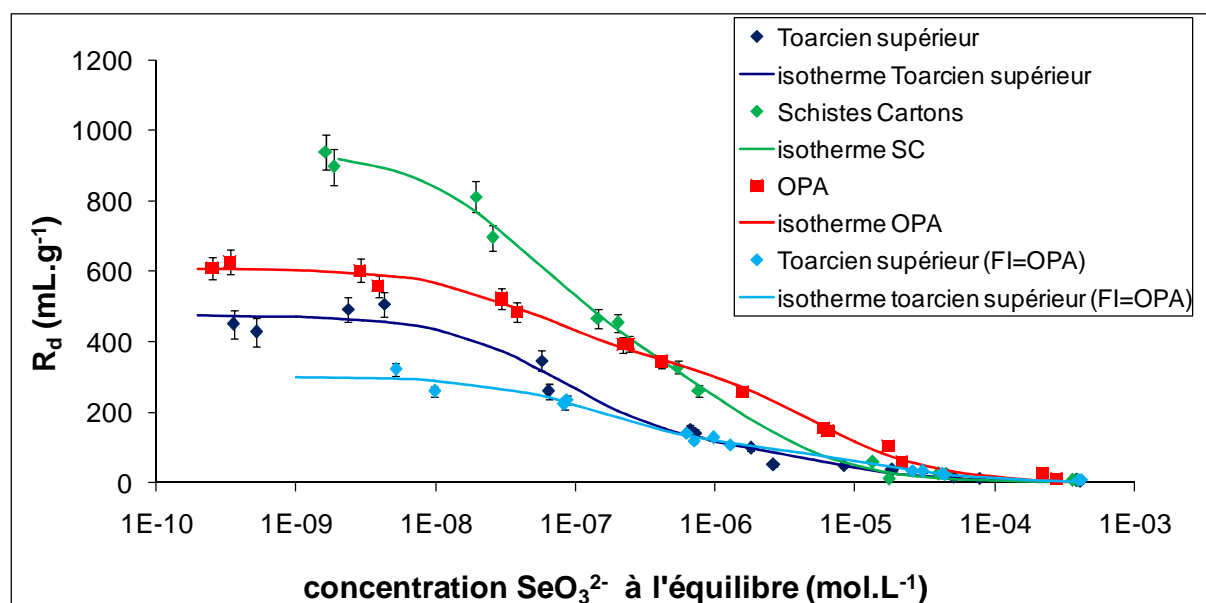


Figure 91 : Isothermes de rétention des sélénites dans les argilites du Toarcien supérieur, les argilites du Toarcien supérieur avec FI=OPA, dans l'OPA et dans les Schistes Cartons

La comparaison entre les résultats des échantillons du Toarcien supérieur et du Toarcien supérieur (FI=OPA) montre une grande similitude des isothermes, hormis pour la plus faible concentration, à 10^{-8} mol.L⁻¹. Neal *et al.* (1987) ont montré que la sorption des sélénites n'était pas affectée par la présence de sulfates et de chlorures. Ainsi, une diminution du pH de 7,8 à 7,3, ou une augmentation de la force ionique de 0,02 mol.L⁻¹ à 0,0 mol.L⁻¹, pourraient rendre inaccessible au Se(IV) le site de forte affinité et de faible capacité observé suite aux modélisations de type Langmuir sur les échantillons du Toarcien supérieur. Cependant, dans la mesure où nos résultats expérimentaux présentent des différences pour une seule des concentrations testées, on ne peut certifier ces hypothèses. De nouvelles analyses à de faibles concentrations seraient donc nécessaires pour faire la lumière sur ce phénomène.

La comparaison entre les résultats des échantillons du Toarcien supérieur et de l'OPA montre une affinité du Se(IV) légèrement plus prononcée pour l'OPA. Ces différences pourraient s'expliquer par le fait que l'OPA présente une surface spécifique plus importante que le Toarcien supérieur, respectivement 37 m².g⁻¹ contre 25 m².g⁻¹. Néanmoins, bien plus que les différences de R_d , la tendance globale des isothermes montre dans l'OPA une concentration en site de faible affinité supérieure à celle du Toarcien supérieur. Les données obtenues en batch ne permettent pas de déterminer la nature exacte de ces liaisons.

La comparaison entre les résultats issus des échantillons du Toarcien supérieur et des Schistes Cartons indique une augmentation des valeurs de R_d par un facteur deux. Au regard de la teneur en pyrite et en MON de cette roche, on peut *a priori* considérer que ces composants sont majoritairement à l'origine de l'augmentation de la rétention. De nombreuses études ont décrit les interactions entre la pyrite et le Se(IV) (Naveau *et al.*, 2007 ; Scheinost *et al.*, 2008 ; Breynaert *et al.*, 2008). Bruggeman *et al.* (2005) ont notamment mis en évidence un mécanisme de rétention par une adsorption de surface, suivi d'une réduction puis d'une précipitation. En outre, dans une récente étude, Bruggeman *et al.* (2008) montrent que la présence de matière organique favorise la sorption du Se(IV). Si l'absence de donnée spectroscopique en batch ne permet pas d'évaluer la nature des liaisons entre ces roches argileuses et le Se(IV), l'étude de l'hystérèse sorption/désorption fournit une information supplémentaire. En effet, si dans une première approximation on considère que la fraction sorbée dite « irréversible » est principalement liée à une réduction/précipitation du Se(IV), on peut alors émettre une hypothèse quant à la nature du Se(IV) retenu.

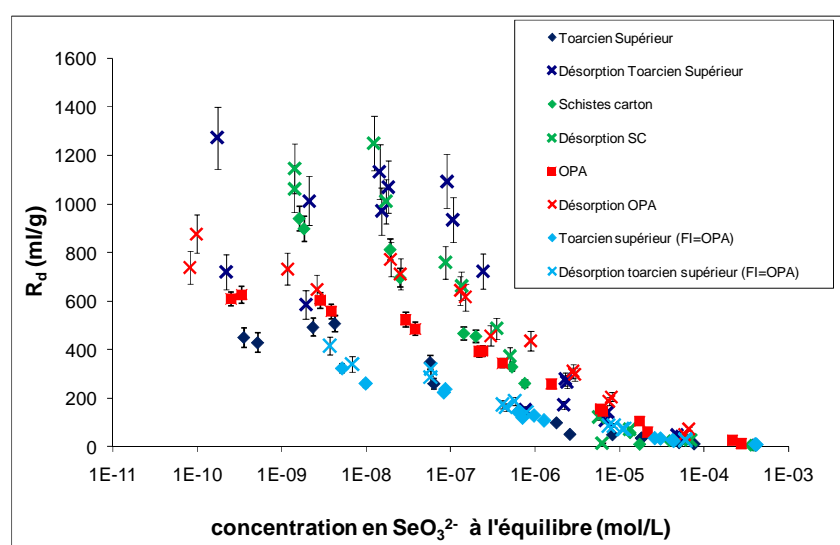


Figure 92 : Comparaison des isothermes de sorption aux isothermes de désorption dans les argilites du Toarcien supérieur, les argilites du Toarcien supérieur avec FI=OPA,) dans l'OPA et dans les Schistes Cartons

Ainsi, on remarque que l'hystérèse sorption/désorption est particulièrement marquée dans les échantillons du Toarcien supérieur aux faibles concentrations. Cependant, les Schistes Cartons, qui contiennent une plus grande quantité de pyrite et devraient par conséquent présenter une capacité de réduction plus importante, présentent une faible fraction irréversible. Cette observation tend à prouver que le Se(IV) se réduit davantage à la surface des échantillons du Toarcien supérieur.

En outre, la comparaison des résultats d'out-diffusion et de batch obtenus dans l'OPA permet d'étudier la réversibilité de la rétention du sélénium. En effet, les expériences en batch mettent en évidence une réversibilité de la rétention du Se(IV) tandis que l'expérience d'out-diffusion montre au contraire un processus irréversible. Lors des expériences de type batch, l'aspect pulvérulent de la roche, ainsi qu'un rapport Eau/Roche bien supérieur à celui prévalant dans une roche compacte pourraient modifier les potentiels réducteurs du système par oxydation ou lessivage des éléments réducteurs présents initialement dans la roche. On peut donc considérer que si les expériences en batch donnent une information utile quant à l'influence de paramètres spécifiques, tels que la concentration ou la minéralogie, ce

protocole expérimental ne permet pas de représenter pleinement les processus de réduction du sélénium dans les roches argileuses.

V.4.2. Diffusion du Se(VI)

Les résultats obtenus sur le Se(VI) présentent de manière générale une sorption très faible, voire nulle, sur le Toarcien supérieur et l'OPA. Aux très faibles concentrations, lors des expériences de diffusion en actif ($< 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$), les valeurs de R_d sont représentatives d'une rétention du Se(VI) faible mais néanmoins significative. En effet, ces dernières sont comprises entre 0,03 et 0,29 mL.g^{-1} dans l'OPA contre 0,3 et 0,5 mL.g^{-1} dans le Toarcien supérieur.

A de fortes concentrations ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), aucune rétention significative n'est observée dans les argilites toarciennes et l'OPA. Cependant, dans l'échantillon d'OPA, on remarque qu'à partir de 60/70 jours, le flux commence à décroître. Cette modification du flux semble indiquer la présence d'une rétention du Se(VI) probablement contrôlée par un processus cinétique, que ce dernier soit de nature biotique ou abiotique. De même, les résultats obtenus dans le Toarcien supérieur à une concentration de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, indiquent qu'un processus de rétention se met en place à partir de 40 jours. On peut observer sur la Figure 65 que le flux diminue fortement pour devenir presque nul. Néanmoins, le fait que la concentration soit constante à partir de 60 jours dans la cellule (dans les réservoirs amont et aval) semble indiquer que le phénomène de rétention du sélénium observé ici n'aurait pas une origine biotique. En effet, dans l'échantillon PH4-37-4, une contamination bactérienne a conduit dans un premier temps à une stabilisation de la concentration dans le réservoir aval, pour finalement entraîner une diminution totale de l'activité en solution. Néanmoins, afin de discriminer l'hypothèse d'une contamination bactérienne ou d'un phénomène de rétention soumis à une cinétique lente, il aurait fallu pouvoir réaliser un suivi de l'activité sur une période de temps bien supérieure. Si l'activité avait continué à décroître, nous aurions pu conclure de façon plus certaine à un effet microbien, tandis qu'une augmentation lente et continue de l'activité aurait attesté d'une rétention du Se(VI) dans la roche, rétention soumise à un contrôle cinétique.

L'étude spectroscopique de la diffusion du Se(VI) dans l'OPA nous a permis de mettre en évidence que le seul état d'oxydation du sélénium détecté dans la roche était le Se(IV). Ainsi, une faible rétention du Se(VI) serait envisageable par réduction du Se(VI) en Se(IV) dans la roche. Ces résultats semblent en accord avec le possible effet cinétique de la rétention du Se(VI) dans les roches indurées constaté lors du traçage avec le $^{75}\text{Se(VI)}$. La Figure 93 représente les cartographies élémentaires $\mu\text{-XRF}$ de l'échantillon ainsi que le profil de diffusion du sélénium dans la roche. Afin d'évaluer l'influence de la minéralogie sur la réduction du Se(VI), nous avons sélectionné deux zones dans lesquelles nous avons comparé la distribution du sélénium à celle des éléments majeurs de la roche. La première zone d'intérêt est encadrée en rouge dans la Figure 93. Elle représente la zone au contact du réservoir amont, où la concentration en Se(IV) est la plus importante. La seconde zone d'intérêt est encadrée en bleue dans la Figure 93. Nous l'avons sélectionnée en raison d'une grande concentration en Si, S et Ca. La Figure 94 présente donc la relation entre la distribution du sélénium et les éléments majeurs de la roche dans les deux zones précédemment citées, ainsi que sur toute la surface cartographiée dans la Figure 93.

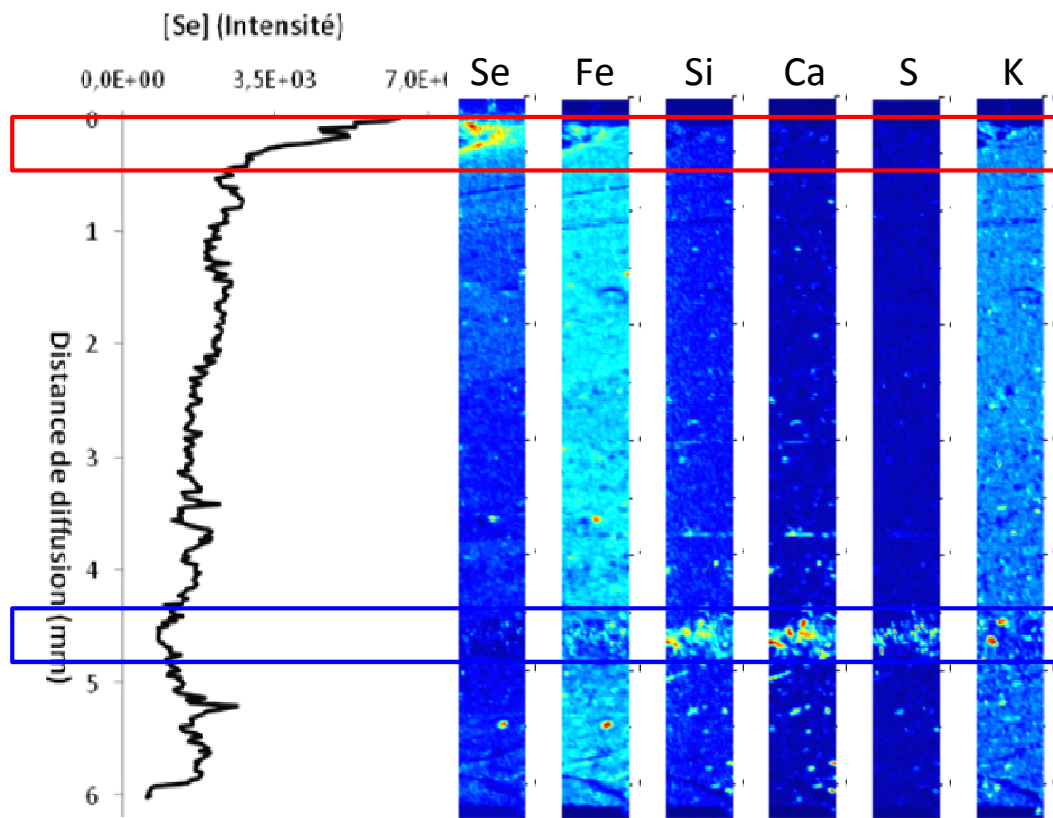


Figure 93 : Relation entre le profil de diffusion du sélénium et la répartition en élément majeur de l'échantillon BDR0-1. Les zones encadrées en rouge et en bleus ont été étudié plus finement afin de déterminer la relation entre la distribution du Se et celle des autres éléments majeurs.

Dans la zone rouge, seul le fer présente une bonne corrélation avec le sélénium. En effet, plus le signal du fer est intense, plus celui du sélénium est important. Cette première observation tendrait à montrer l'influence du fer dans le transport du Se(VI) au travers d'une roche compacte. On remarque la même tendance sur la zone bleue ainsi que sur l'ensemble de l'échantillon. En outre, les résultats obtenus à l'échelle de l'échantillon indiqueraient une anti-corrélation entre la distribution du Se et celle des autres éléments. La relation entre le sélénium et les autres éléments présente des résultats trop dispersés pour définir un lien de causalité.

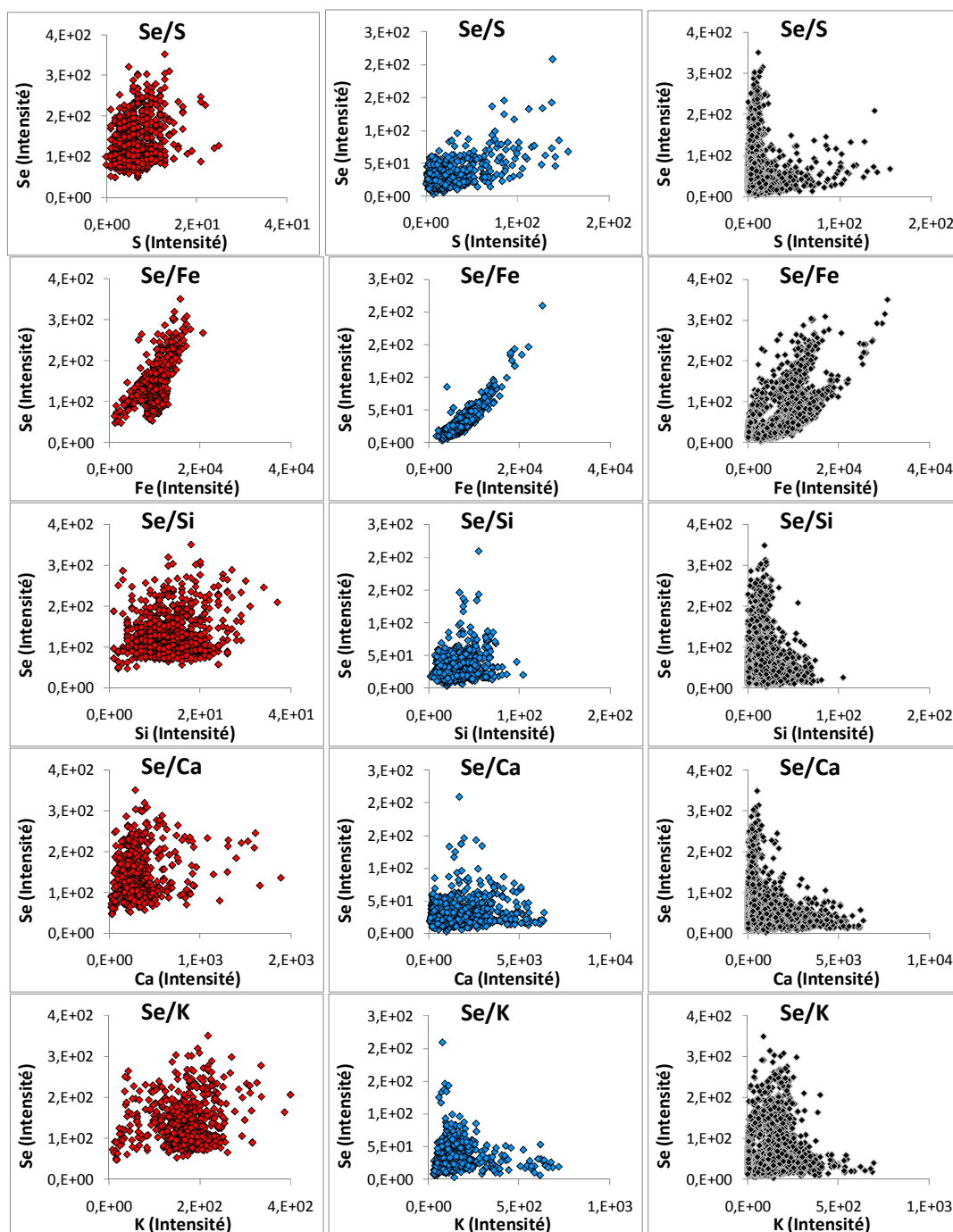


Figure 94 : Relation entre la quantité de sélénium et les éléments majeurs dans un échantillon d'OPA. Les résultats obtenus sur la surface encadrée en rouge dans la Figure 93 (grande concentration de Se) sont représentés en rouge, ceux obtenus sur la surface encadrée en bleue (faible concentration en Se et Fe mais forte concentration en Si, Ca et S) sont représentés en bleu, tandis que les résultats obtenus sur l'intégralité de l'échantillon sont représentés en noir.

Les résultats obtenus lors des études de diffusion du Se(VI) en actif et en inactif révèlent la possibilité d'une réduction du Se(VI) en Se(IV) en présence de fer. La nature du minéral à l'origine de cette réduction reste néanmoins à définir. Un bilan de masse du sélénium retenu lors des expériences en actif montre que la teneur en sélénium dans l'OPA lors du traçage au Se(VI) correspond à 3,4% de celle obtenue suite au traçage au Se(IV). Après 270 jours d'expérience, la réduction du Se(VI) en Se(IV) est donc certes significative

mais reste très limitée. Une autre question reste en suspens suite à cette étude : quelle est la cinétique de réduction du Se(VI) dans ces roches compactes ?

Il faut néanmoins noter la possible présence d'un artefact expérimental. Le Se(VI) aurait ainsi pu être réduit dans le réservoir amont suite à une activité bactérienne par exemple. Cependant, les limites de détection du Se(IV) par chromatographie ionique ne nous permettent pas d'identifier une oxydation de Se(VI) en Se(IV) inférieure à 10%. Néanmoins, au regard d'une distance de migration du Se(IV) limitée à 4 mm dans l'OPA, la présence de Se(IV) dans la roche à une distance du réservoir amont supérieure à 5,5 mm laisse supposer que la réduction a bien eu lieu dans la roche et ne provient pas d'une contamination du réservoir amont en Se(IV). La réduction du Se(VI) étant associée à des processus biotiques (Bruggeman *et al.*, 2007), la nature des micro-organismes impliqués dans cette réduction ainsi que les mécanismes mis en œuvre nécessiteraient de plus amples investigations.

V.4.3. Diffusion du Se(IV)

V.4.3.1. Influence de la minéralogie

a. Influence de la minéralogie de l'OPA sur le sélénium

La Figure 95 présente les cartographies élémentaires étendues d'un échantillon de l'OPA, ainsi que la répartition du Se(0) et du Se(IV). Au regard de l'échelle millimétrique, cette cartographie étendue ne permet pas de mettre en évidence une relation précise entre la répartition du sélénium et la minéralogie de la roche.

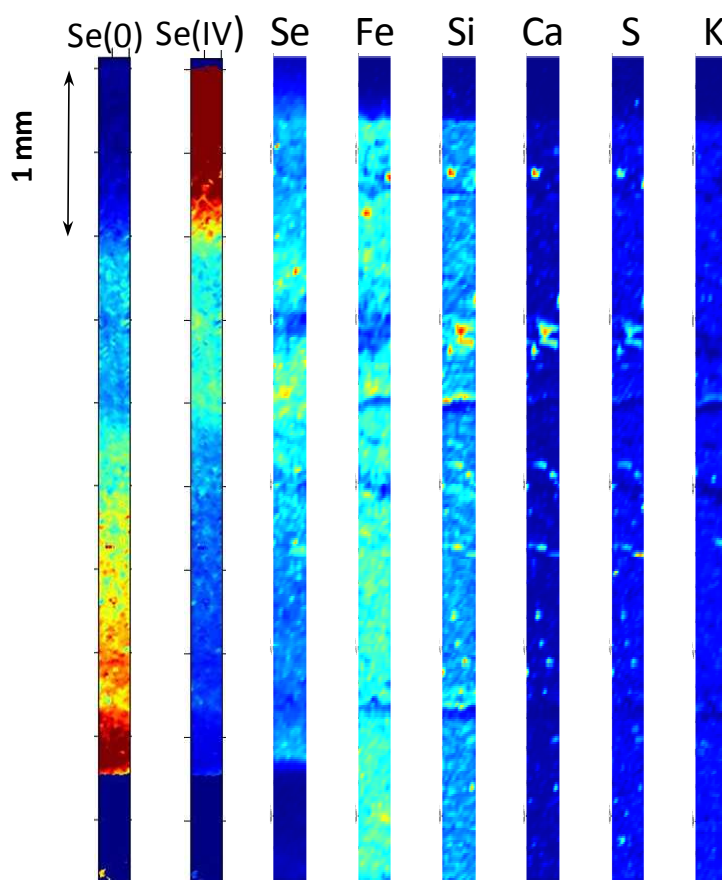


Figure 95 : Cartographies relative du Se(0) et du Se(IV) comparées aux cartographies élémentaires étendues de l'OPA (BDR0-2).

Nous avons représenté dans la Figure 96 la relation entre la quantité de sélénium et les éléments majeurs de la roche. Nous avons distingué la répartition du Se(réduit), Se(IV) et du Se(total). Ces rapports ont été estimés entre 0 et 3,8 mm de profondeur afin de ne pas prendre en compte des zones où le sélénium n'aurait pas diffusé.

De même que pour la Figure 95, les résultats présentent une grande dispersion qui ne permet pas de distinguer l'influence notable d'un élément sur la rétention du sélénium. Seul le fer semble être corrélé à la présence de sélénium.

Au regard de l'homogénéité de la minéralogie de la roche à l'échelle millimétrique, une cartographie étendue ne permet pas de déterminer avec précision la répartition du sélénium en fonction de la composition élémentaire de la roche.

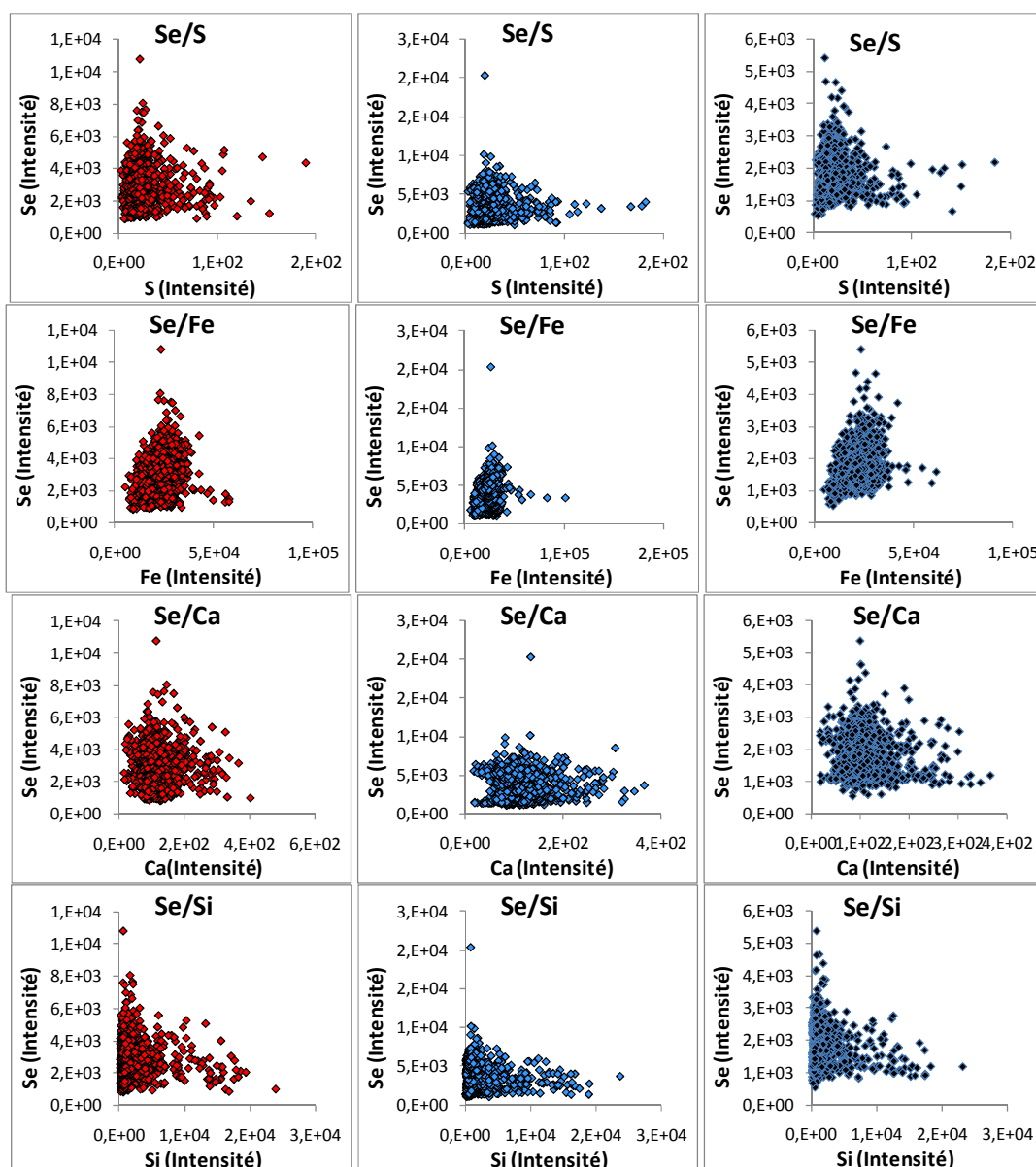


Figure 96 : Relation entre la quantité de sélénium et les éléments majeurs dans un échantillon d'OPA. Les résultats obtenus sur le Se(réduit) sont représentés en rouge, ceux du Se(IV) en bleu et ceux du Se(total) en noir.

Ainsi, nous avons donc étudié la relation entre la distribution du sélénium et la composition élémentaire de la roche à une échelle réduite, en réalisant des cartographies de 100 μm par 100 μm . La Figure 97 présente les cartographies élémentaires fines d'un échantillon de l'OPA. On remarque trois zones avec des concentrations importantes en Se (noté 1, 2 et 3 sur la figure) dans lesquelles nous avons préalablement réalisé des analyses XANES (voir Figure 81).

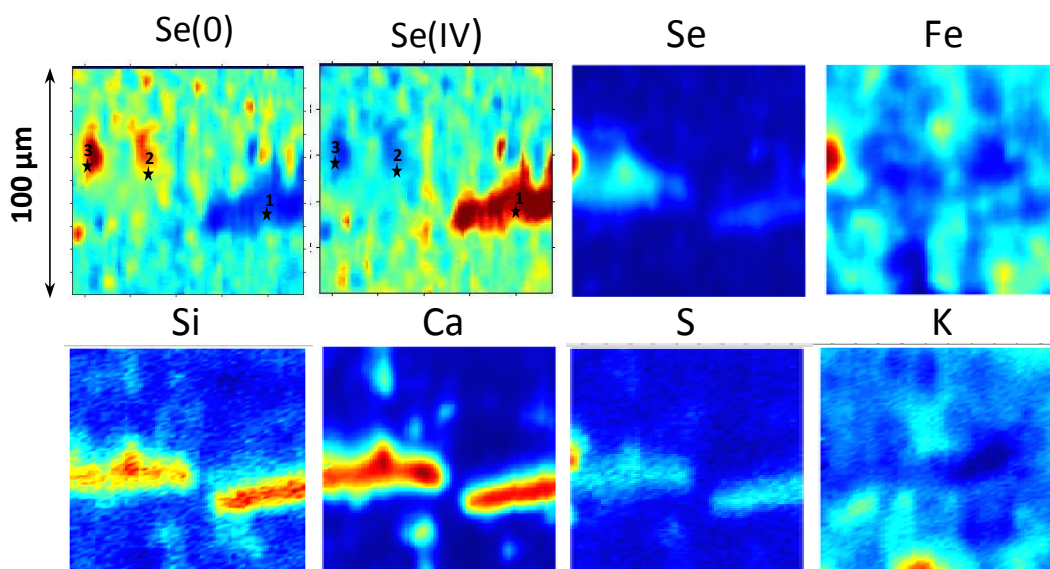


Figure 97 : Cartographies élémentaires fines de l'échantillon BDR0-2 comparées aux cartographies relatives du Se(0) et du Se(IV)

La zone 1 est marquée par une concentration moyenne en sélénium, une forte teneur en silice et calcium, et s'illustre par une faible teneur en fer. La présence de silicium semble indiquer une teneur importante en minéraux silicatés tandis que la présence de Ca serait associée à de la calcite. Ce résultat semble corroborer localement une étude récente d'Aurélio *et al.* (2010), qui indiquent que le Se(IV) pourrait être incorporé à la structure de calcite par substitution avec des ions carbonates.

La zone 2 présente une composition élémentaire similaire à celle de la zone 1 comprenant peu de fer et une forte teneur en silice et calcium. La teneur en sélénium est néanmoins supérieure. En outre, les analyses XANES réalisées dans cette zone ont montré la présence de Se(réduit) instable sous le faisceau lumineux. Il semblerait que le potentiel redox de la roche soit à l'origine d'une réduction du Sélénium. Aucun élément ne nous permet d'expliciter la raison pour laquelle le sélénium est présent sous une forme réduite, tandis qu'il sous la forme Se(IV) dans la zone 1.

La zone 3 est marquée par une grande concentration en sélénium ainsi qu'en fer et en soufre. La présence conjointe de fer et de soufre laisse supposer la présence de pyrite. Les analyses XANES réalisées dans cette zone ont montré la présence de Se(réduit) stable sous le rayon. Ces résultats sont en adéquation avec de précédentes études spectroscopiques (Breynaert *et al.*, 2008) qui ont montré que le Se(IV) était réduit en Se(0) à la surface de la pyrite. De surcroît, il semblerait ici que la pyrite présente dans la roche ait réduit puis précipité le Se(IV) sous une forme suffisamment stable pour ne pas être oxydée par la ligne de lumière, contrairement à la réduction imposée par le potentiel redox de la roche dont les produits de réduction sont moins stables face à la photo-oxydation. Il est probable que cette différence soit liée à une meilleure intégration du Se(réduit) à la structure de la pyrite.

Nous avons représenté dans la Figure 98 la relation entre la quantité de sélénium et les éléments majeurs de la roche de la zone cartographiée en Figure 97. Nous avons distingué la répartition du Se(réduit), Se(IV) et du Se(total).

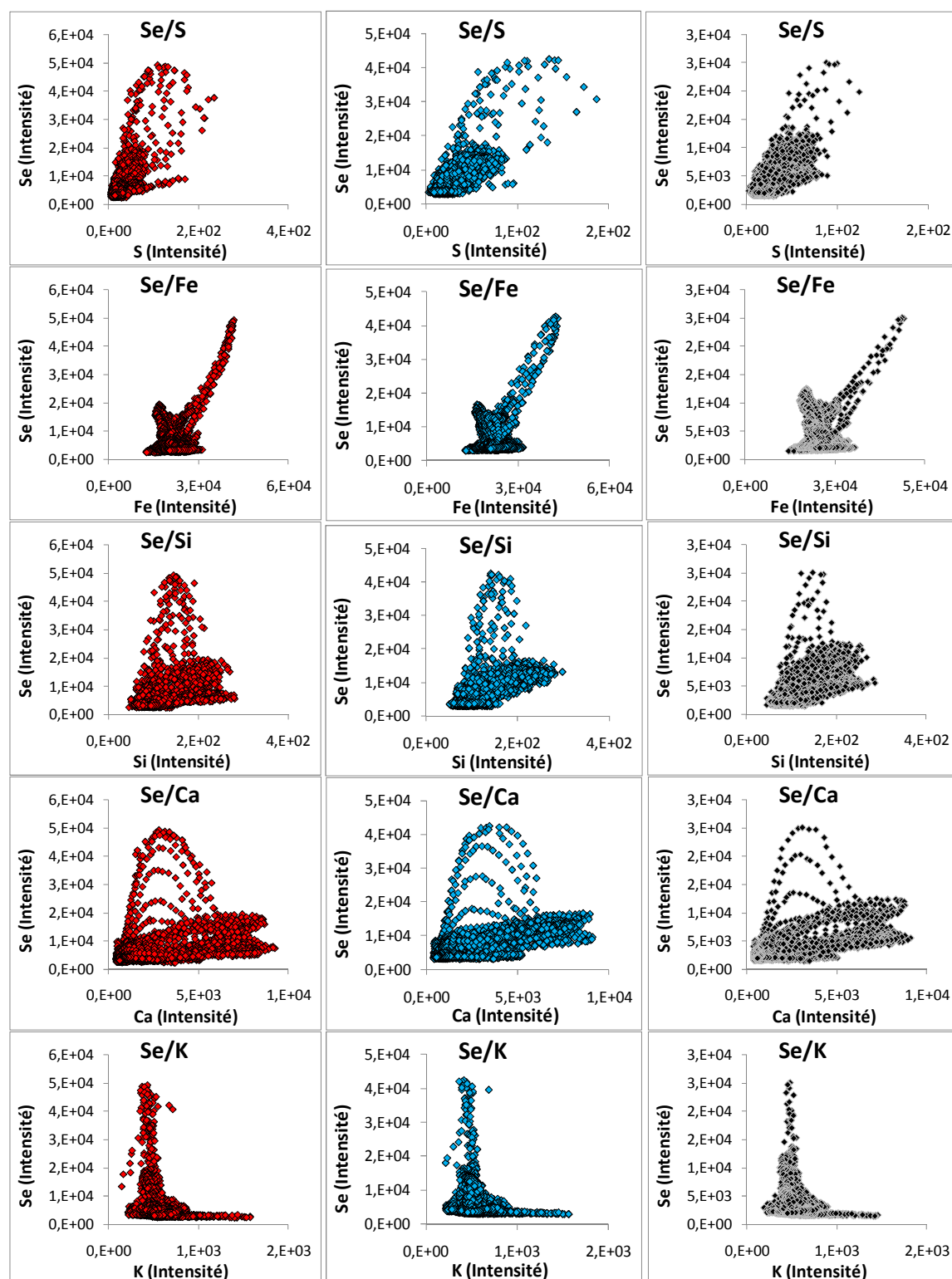


Figure 98 : Relation entre la quantité de sélénium et les éléments majeurs dans un échantillon d'OPA. Les résultats obtenus sur le Se(réduit) sont représentés en rouge, ceux du Se(IV) en bleu et ceux du Se(total) en noir.

Les résultats de la répartition du sélénium avec les éléments majeurs de la roche présentent une grande corrélation entre le sélénium sous ces deux degrés d'oxydation et le fer. Si de nombreuses études avaient mis en évidence la forte affinité du sélénium avec des phases pures d'oxydes ou de sulfure de fer (Charlet *et al.*, 2007, Breynaert *et al.*, 2008, Schneisot *et al.*, 2008), notre étude confirme la réduction du Se(IV) au contact du fer dans des roches argileuses, comme l'avaient remarqué précédemment Breynaert *et al.*, 2010 dans l'argile de Boom. Néanmoins, il faut noter qu'une proportion non négligeable de Se(IV) est associée à la présence de fer, ce qui montre que la réduction n'est pas totale. N'ayant aucune indication en ce qui concerne la cinétique de réduction dans notre échantillon, nous ne sommes pas en mesure de déterminer si le Se(IV) présent est à l'équilibre ou si la réduction se poursuit. Une étude plus approfondie de la cinétique de réduction du sélénium dans les roches argileuses serait nécessaire afin de mieux appréhender le comportement du ^{75}Se dans le cadre d'un stockage géologique profond.

En ce qui concerne les autres éléments, le soufre présente une bonne corrélation avec la distribution du sélénium, probablement à cause de la possible inclusion de pyrite dans la zone 3 (Figure 97). En raison de la grande dispersion des résultats obtenus sur le silicium et le calcium, aucune relation avec le sélénium ne peut être déterminée. Seul le potassium présente une « anti-corrélation » avec le sélénium.

b. Influence de la minéralogie du Toarcien supérieur sur le sélénium

La Figure 99 présente les cartographies élémentaires étendues d'un échantillon du Toarcien. Malgré une échelle millimétrique, cette cartographie permet de mettre en évidence que les « hot-spots » de sélénium sont associés à des inclusions de fer. Dans cette figure, nous avons étudié plus précisément la répartition du sélénium en fonction de la teneur en éléments majeurs dans la surface surlignée en rouge. Ces relations sont représentées schématiquement dans la Figure 100. Il faut noter que cette série d'analyses ne s'est pas intéressée à la répartition redox du sélénium.

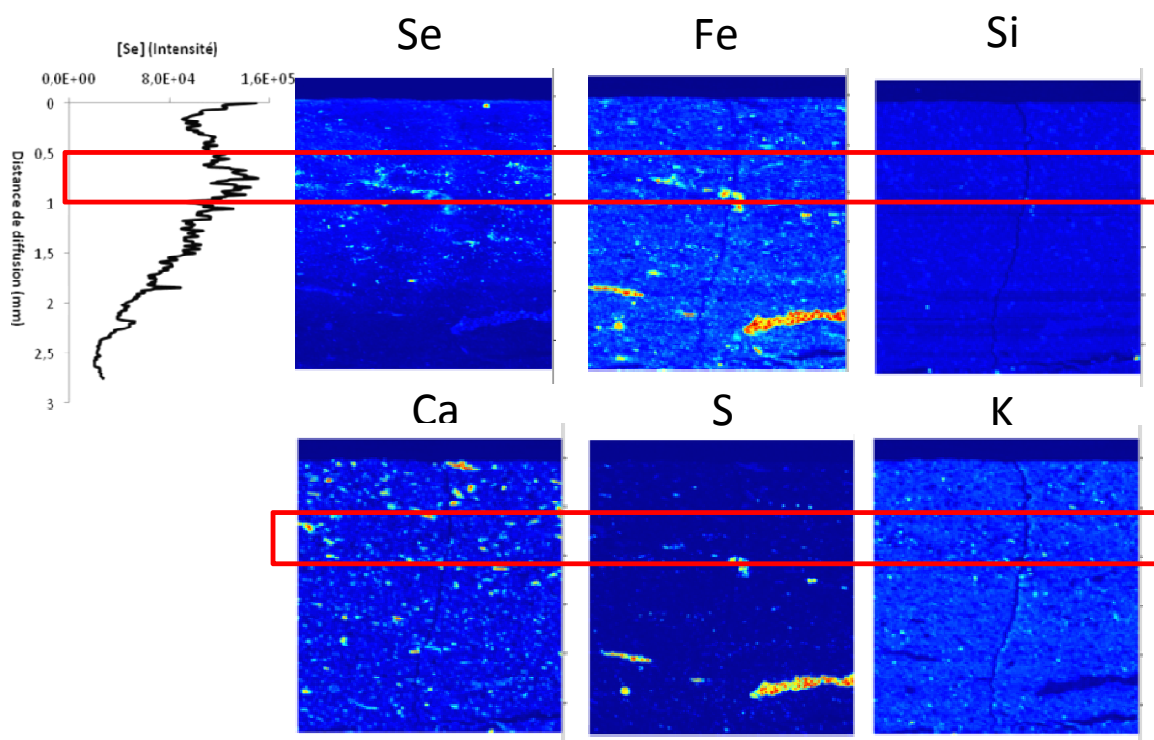


Figure 99 : Relation entre le profil de diffusion du sélénium et la cartographie élémentaire de l'échantillon PH4-37-10. La surface encadrée en rouge a été étudiée plus spécifiquement afin de déterminer la relation entre la distribution du sélénium et celle des éléments majeurs.

En raison de la grande surface étudiée, les résultats obtenus dans la Figure 100 sont très dispersés. Néanmoins, à l'instar des résultats obtenus dans l'OPA, on observe une tendance qui indiquerait une bonne corrélation entre le fer et le sélénium.

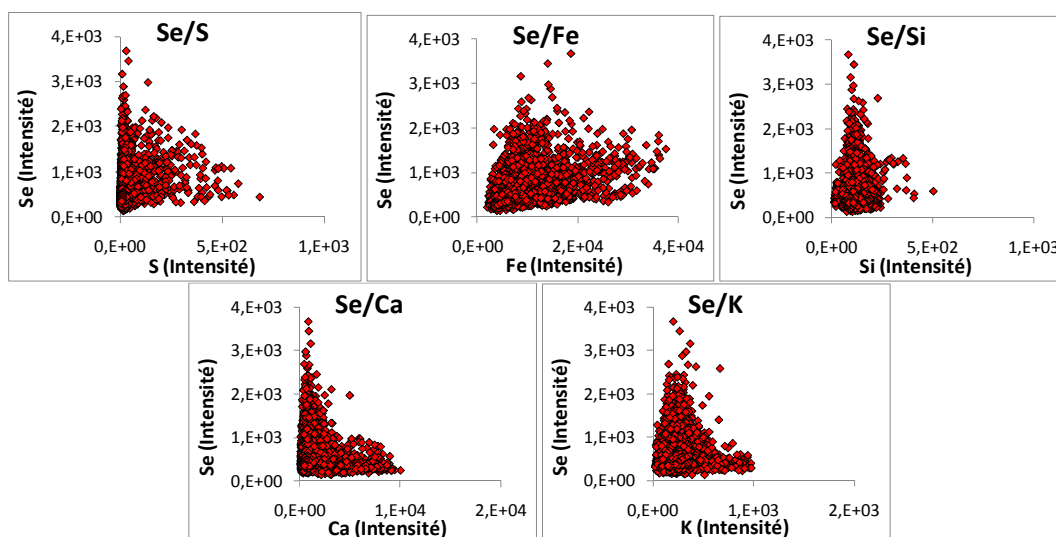


Figure 100 : Relation entre la quantité de sélénium et les éléments majeurs dans un échantillon du Toarcien supérieur.

La Figure 101 présente les cartographies élémentaires d'un échantillon du Toarcien à proximité du réservoir aval. Les profils de diffusion nous indiquent que le front de diffusion du sélénium est limité à 2 mm de profondeur, voire 4 mm en présence de fractures. Ainsi, cette zone étant à 7 mm de distance du réservoir amont, la présence de sélénium est considérée comme d'origine géogénique. On remarque que le sélénium est uniquement associé au fer et au soufre. La présence de fer et de soufre suggère que le sélénium géogénique serait associé à des inclusions de pyrite et probablement précipité sous la forme de Se(0) ou Se(-II). En outre, il faut noter que ces inclusions sont rares. En effet, à la surface d'un échantillon témoin du Toarcien supérieur, vierge de tout traçage préalable, aucune inclusion de pyrite ou trace de sélénium n'ont été identifiées. Ainsi, au regard de la nature du sélénium géogénique présent dans les argilites toarciennes, les échanges isotopiques avec le ^{75}Se lors des expériences de diffusion et de rétention semblent peu probables.

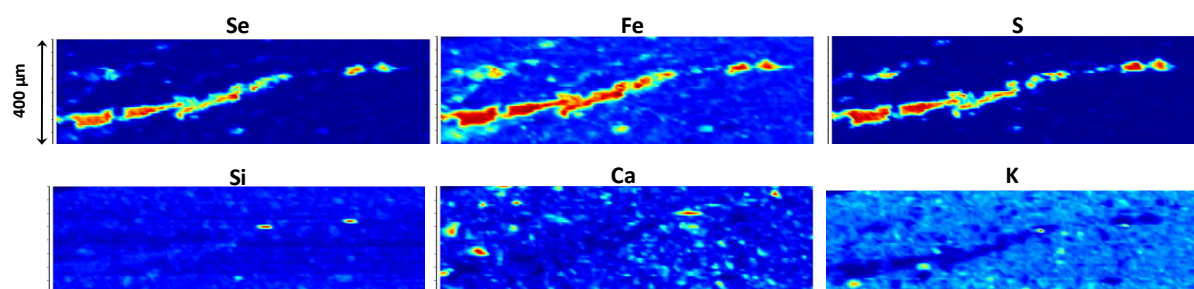


Figure 101 : Cartographies élémentaires fines dans l'échantillon PH4-37-10 d'une inclusion de fer et de soufre (pyrite ?) dans une zone proche du réservoir aval, supposée préservée du front de diffusion du sélénium.

La Figure 102 présente une cartographie élémentaire fine du Toarcien supérieur.

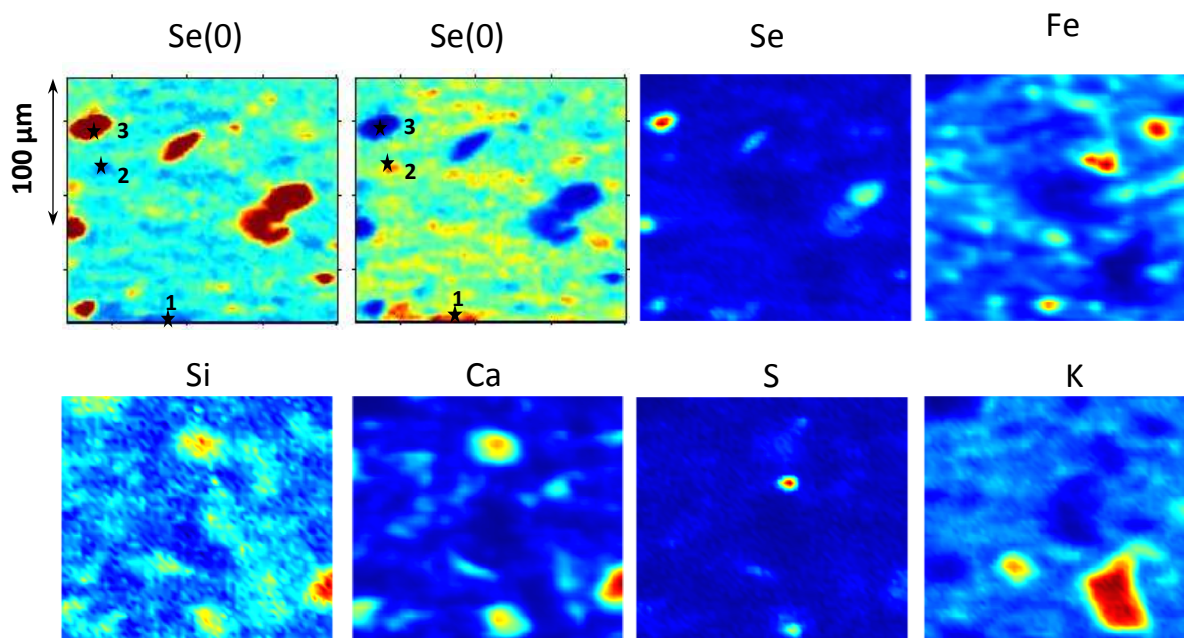


Figure 102 : Cartographies élémentaires fines de l'échantillon PH4-37-10 comparées aux cartographies relatives du Se(0) et du Se(IV)

A l'inverse des résultats obtenus dans l'OPA, aucune relation entre le sélénium et la cartographie élémentaire de la roche n'est observée. Cette tendance est confirmée par la Figure 103. Néanmoins, au regard de l'échelle étudiée, l'absence de corrélation ne peut être considérée comme significative.

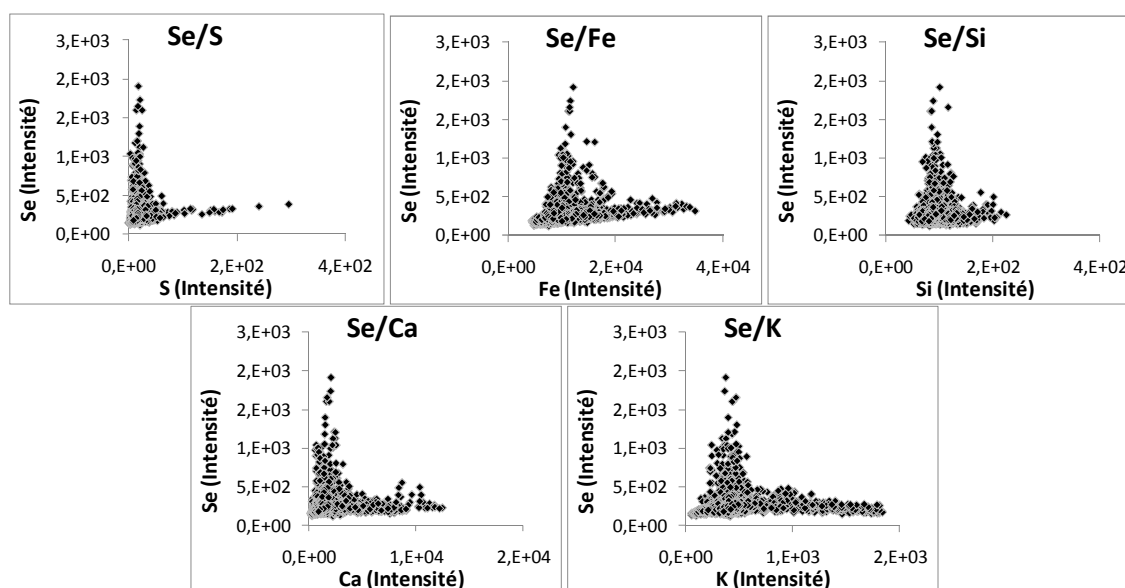


Figure 103 : Relation entre la quantité de sélénium total et les éléments majeurs dans un échantillon du Toarcien supérieur

c. Conclusion

De manière générale, la répartition de la composition élémentaire de l'OPA et du Toarcien supérieur nous a permis de mettre en évidence le rôle du fer comme principal élément à l'origine de la rétention du sélénium dans les roches argileuses. La présence conjointe du Se(0) et Se(IV), associés au fer, laisse soupçonner un mécanisme similaire à celui présenté par Bruggeman *et al.*(2005) et Breynaert *et al.*(2008), à savoir une sorption du Se(IV) à la surface du FeSx, suivie d'une réduction puis d'une précipitation. Ces deux derniers processus seraient par ailleurs contrôlés cinétiquement. Il faut en outre noter l'association locale de Se(IV) avec du Si et du Ca. Néanmoins, la composition élémentaire de la roche ne nous permet pas de définir les minéraux incriminés dans les processus de rétention. Des analyses DRX seraient donc utiles afin de déterminer avec précision la nature des phases impliquées dans la rétention du sélénium.

V.4.3.2. Réduction du Se(IV) lors de la diffusion

a. Comparaison traçages actifs / inactifs

La Figure 104 présente une comparaison des cartes redox, des profils de diffusion du Se(total), Se(0) Se(IV) et du profil de diffusion du ⁷⁵Se déterminé dans l'échantillon BDR2-4. On remarque la présence de trois zones principales : (i) du contact roche/réservoir amont jusqu'à 1 mm de profondeur, le sélénium contenu dans la roche est principalement sous la forme de Se(IV) ; (ii) de 1 mm jusqu' à 2,4 mm, la proportion de chaque état d'oxydation du sélénium est équivalente ; (iii) au-delà de 2,4 mm, le Se(0) est majoritaire. En outre, au niveau du front de diffusion, le sélénium est essentiellement sous une forme réduite. Ainsi, la chute

brutale de la concentration au niveau du front de diffusion serait liée à la réduction/précipitation du Se(IV) dans la roche.

Par ailleurs, le profil de diffusion acquis en actif dans l'échantillon BDR2-4 à une concentration initiale en Se(IV) de 10^{-3} mol L⁻¹ présente des similarités avec celui obtenu en inactif à la même concentration, et ce malgré une résolution bien inférieure. En actif, on remarque donc une diminution dans les premiers 300 µm de diffusion, puis une augmentation de l'activité jusqu'à atteindre un pic maximal à environ 1,5 mm de profondeur. La période de diffusion des deux expériences étant similaire (250 jours en actif contre 270 jours en inactif), la Figure 104 confirme que l'augmentation de l'activité du sélénium à mesure que l'on s'éloigne du compartiment aval est cohérente avec la réduction du sélénium obtenue en inactif.

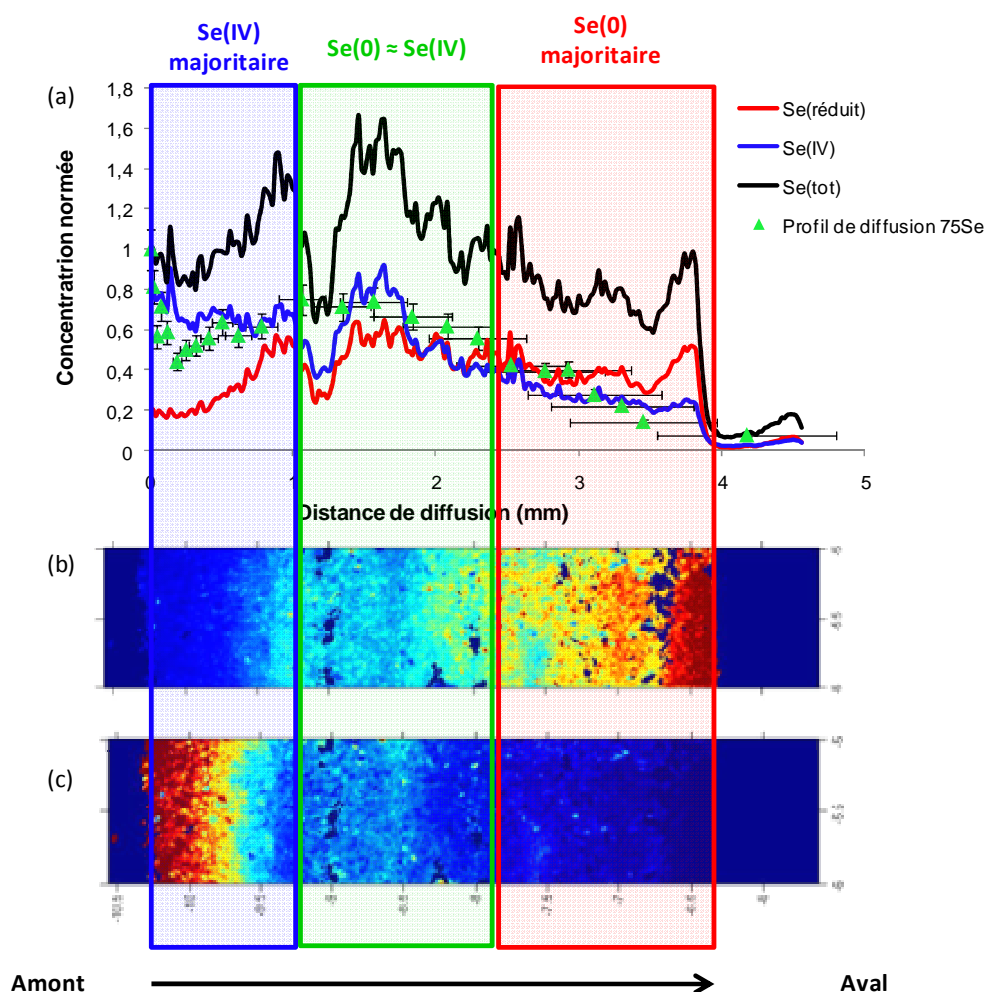


Figure 104 : Profil de diffusion du sélénium en inactif ainsi que profil de diffusion du Se(IV) obtenu en actif dans l'échantillon BDR0-2 (a), cartes redox des concentrations relatives en Se(IV) (b) et en Se réduit (c)

De même que dans l'OPA, on observe dans le Toarcien supérieur une corrélation entre les profils de diffusion en actif et en inactif (Figure 105). En outre, on observe des similitudes entre la réduction du sélénium et l'augmentation de la concentration en ⁷⁵Se à mesure que le profil de diffusion s'enfonce dans la roche, entre 200 et 800 µm. Ainsi, ces résultats confirment l'influence de la réduction du sélénium dans les processus de migration de cet

élément. En outre, nous avons reporté dans ce graphique une modélisation du profil de diffusion du $^{75}\text{Se(IV)}$ dans la cellule PH4-37-6. Nous avons considéré que la réduction du $^{75}\text{Se(IV)}$ initialement injecté dans cette cellule était équivalente à celle observée dans la cellule PH4-37-10. Les paramètres de diffusion utilisés sont ceux présentés dans la partie V.2.2, estimés à partir de la distance du front de diffusion du ^{75}Se , sans considérer la forme globale du profil de diffusion. La modélisation a été réalisée pour une période de diffusion de 270 jours afin de pouvoir comparer les résultats en actifs et en inactifs. On remarque ainsi une corrélation avec le profil de Se(IV) obtenu suite aux analyses XRF. Cette mesure confirme donc que la profondeur de pénétration du sélénium dans la roche dépendant de la réduction du Se(IV) .

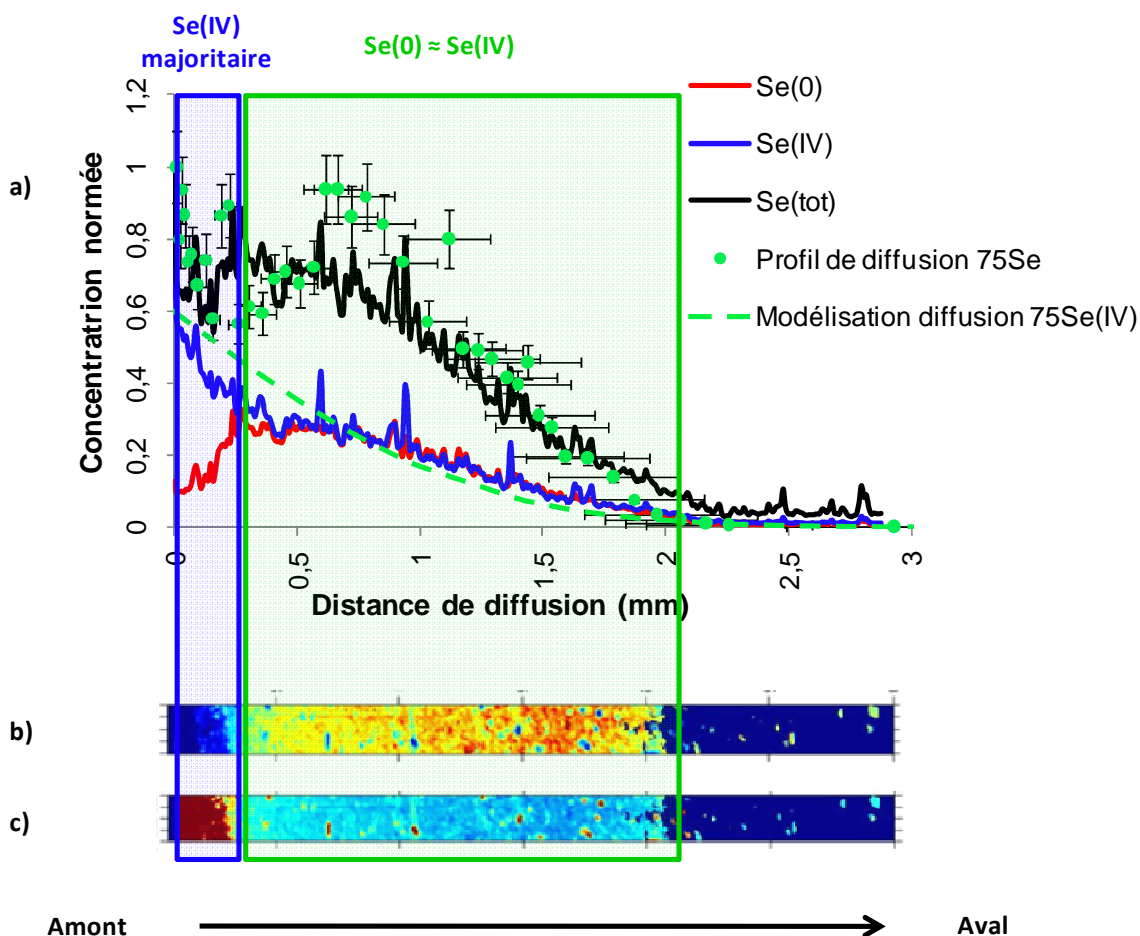


Figure 105 : Profil de diffusion du sélénium en inactif ainsi que profil de diffusion du Se(IV) obtenu en actif dans l'échantillon PH4-37-10 (a), cartes redox des concentrations relatives en Se(réduit) (b) et en Se(IV) (c)

b. Discussion sur les processus à l'origine de la distribution redox du sélénium

Si l'étude de la répartition du sélénium en fonction de la composition élémentaire de la roche a permis de mettre en évidence le rôle du fer dans la rétention du sélénium, et par extension, dans la réduction du Se(IV) , la répartition des états d'oxydation du sélénium en fonction de la profondeur de pénétration reste encore irrésolue.

Une première hypothèse qui pourrait expliquer cette répartition spatiale de la réduction est liée à la concentration en Se(IV) dans l'eau porale. En effet, plus le rapport oxydant/réducteur est élevé, plus la réaction de réduction de l'oxydant est facilitée. Chen *et al.*(2008) ont notamment montré que plus le rapport Fe(II)/Se(IV) était élevé, plus la réduction du Se(IV) était facilitée. Ainsi, lors de la diffusion, la diminution de la concentration en Se(IV) dans l'eau porale favoriserait la réduction du Se imposée par le potentiel réducteur prévalant dans la roche. Cette hypothèse est confirmée par le profil de diffusion du Se(IV) à une concentration de 10^{-6} mol.L⁻¹. La linéarité du profil de diffusion s'explique en effet par une concentration plus faible en Se (IV) qui favorise les phénomènes de réduction à de plus faibles profondeurs de pénétration.

Une seconde hypothèse pourrait être avancée pour expliquer cette distribution redox du Se(VI) : l'interface roche/réservoir pourrait modifier le potentiel redox de la roche par lessivage et/ou oxydation des espèces réductrices (probablement le Fe(II)). Ainsi, à proximité des réservoirs amont et aval, l'état d'oxydation du sélénium serait sous la forme de Se(IV), tandis qu'au cœur de la roche, il serait sous une forme plus réduite.

La Figure 106 présente la représentation schématique de ces deux hypothèses afin d'expliquer le comportement du sélénium dans l'OPA, à savoir, (i) le contrôle de la réduction par la concentration en sélénium dans l'eau porale et (ii) la perturbation oxydante des réservoirs amont et aval. La représentation schématique de la première hypothèse se fonde sur deux postulats : d'une part, le profil du sélénium dans l'eau porale décroît relativement linéairement entre le réservoir aval et le front de diffusion à 4 mm de profondeur ; d'autre part, la réduction est proportionnelle à la concentration en sélénium. Lors de la représentation schématique de la seconde hypothèse, nous avons considéré que la perturbation oxydante était symétrique en amont et en aval, et que le cœur de l'échantillon avait été préservé.

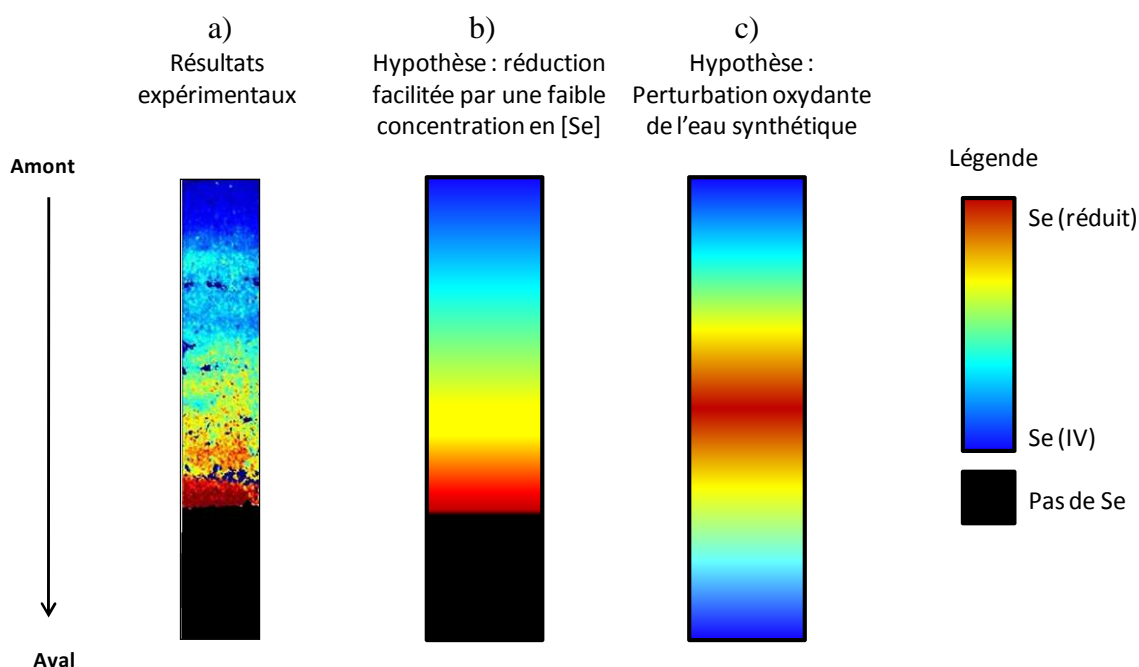


Figure 106 : (a) Carte redox du Se (réduit) dans l'échantillon BDR0-2 comparée à une représentation schématique de deux hypothèses expliquant le comportement du sélénium : (b) réduction contrôlée par la concentration en solution du sélénium et (c) perturbation oxydante provenant des réservoirs amont et aval.

Dans l'échantillon BDR0-2, le sélénium traverse près de 3,8 mm dans un échantillon de 5,55 mm d'épaisseur. Le front de diffusion est donc proche du réservoir aval et par conséquent, d'une possible perturbation oxydante. La comparaison des résultats expérimentaux de la distribution du Se(réduit) et de la représentation schématique d'une réduction fonction de la concentration en sélénium dans l'eau porale montre une bonne corrélation quant à la distribution de l'état de valence du sélénium dans l'OPA. Cependant, la comparaison des résultats expérimentaux de la distribution du Se(réduit) et de la représentation schématique d'une perturbation oxydante provenant des réservoirs amont et aval montre une différence majeure dans le cas de l'OPA. En effet, si les résultats expérimentaux présentent un front de diffusion où le sélénium est sous une forme réduite, notre hypothèse sous-tend que la proximité du réservoir aval devrait entraîner une perturbation oxydante équivalente à celle de l'amont. Nous devrions donc quantifier une concentration en Se(IV) équivalente à celle en Se(réduit). Or, les résultats montrent que malgré la proximité du réservoir aval, le front de diffusion est la zone où le sélénium est le plus réduit. Ainsi, l'hypothèse d'une réduction liée à la diminution de la concentration en sélénium à mesure que l'on s'éloigne du réservoir amont semble la plus représentative des résultats obtenus dans l'OPA.

Dans le cas du Toarcien supérieur, le sélénium est réduit dans les premiers 300 μm de diffusion et le front de diffusion n'atteint pas 2,5 mm de profondeur dans un échantillon de 8 mm d'épaisseur. Ainsi, cet échantillon seul ne nous permet pas de vérifier l'hypothèse d'une perturbation redox ; il aurait fallu pour cela un profil de diffusion qui traverse une distance supérieure à la moitié de l'épaisseur de l'échantillon. Néanmoins, au-delà d'une zone de 300 μm où le Se(IV) est l'élément majoritaire, le rapport Se(IV)/Se(réduit) reste identique, et ce, quelle que soit la concentration en sélénium dans l'eau porale (voir Figure 105). Cette observation tendrait à invalider l'hypothèse d'un contrôle de la concentration initiale en Se(IV) sur sa réduction au profit d'une perturbation redox des réservoirs amont et aval.

c. Conclusion

Au regard des résultats obtenus dans les deux roches étudiées, il ne nous est pas possible de conclure quant à l'origine de la répartition redox du sélénium. En effet, dans l'échantillon d'OPA, il semblerait que la réduction du Se(IV) est notamment contrôlée par la concentration initiale en sélénium, tandis que dans l'échantillon de Toarcien supérieur, la distribution redox semble dépendre d'une perturbation oxydante issue des réservoirs amont et aval.

De plus, il faut noter que plusieurs auteurs (Bruggeman *et al.*, 2005 ; Breynaert *et al.*, 2008) ont remarqué que la réduction du Se(IV) en Se(0) était un processus redox contrôlé cinétiquement. Or, lors de notre étude, nous n'avons obtenu aucune indication quant à l'influence de la cinétique de réduction sur la répartition Se(0) et Se(IV). Au regard des échelles de temps qu'implique un stockage des déchets radioactifs en milieu géologique profond, l'évaluation de la cinétique de réduction du Se(IV) et sa stabilité dans la roche sont deux des éléments clefs de la problématique de la migration du ^{79}Se dans les roches argileuses.

Résumé du Chapitre

Afin de déterminer le comportement du sélénium dans des roches argileuses indurées, nous avons élaboré à la fois une approche en solution et dans le solide.

Nous avons évalué les processus de sorption du Se(IV) et du Se(VI) dans le Toarcien supérieur, le Toarcien supérieur (FI=OPA), l'OPA et les Schistes Cartons au moyen d'expériences en batch. L'étude du Se(VI) ne nous a pas permis de mettre en évidence une quelconque rétention dans le Toarcien supérieur et l'OPA, à des concentrations initiales en sélénium comprises entre 10^{-8} et 10^{-4} mol.L⁻¹. Nous avons montré lors de l'étude du Se(IV) que la sorption de cet élément était représentée par un formalisme de Langmuir à 1 et 2 sites. En outre, l'étude de l'hystérèse sorption/désorption réalisée sur ces échantillons indique, aux faibles concentrations, une fraction très faible, voire non significative, de sélénium irréversiblement sorbé – ou tout du moins, à cinétique de désorption lente. Seul l'échantillon du Toarcien supérieur présente une irréversibilité de la rétention du sélénium significative.

Les expériences de diffusion du Se(VI) ont montré une légère mais significative rétention du ⁷⁵Se(VI) à des concentrations inférieures à 10^{-9} mol.L⁻¹, avec des R_d compris entre 0,03 et 0,29 mL.g⁻¹ dans l'OPA contre 0,3 et 0,5 dans le Toarcien supérieur. A des concentrations supérieures, aucune sorption significative n'a été observée. Néanmoins, nous avons remarqué, au cours du temps, la diminution du flux dans le réservoir aval des échantillons d'OPA à 10^{-4} mol.L⁻¹ et de Toarcien supérieur à 10^{-6} mol.L⁻¹. Cependant, nous ne sommes pas en mesure de déterminer si ce processus est de nature biotique. En outre, une étude spectroscopique a montré une légère sorption puis une réduction du Se(VI) sous la forme de Se(IV) dans l'OPA. Cette réduction semble liée à la présence de fer dans l'échantillon.

Les expériences de diffusion du Se(IV) présentent une importante rétention du sélénium pour des coefficients de diffusion bien inférieurs à ceux du ³⁶Cl⁻. En effet, lors du traçage au ⁷⁵Se(IV), la rétention de cet élément dans la roche ne permettant pas sa diffusion jusqu'au réservoir aval, il a été nécessaire de réaliser des abrasions afin de définir les propriétés de diffusion. Les expériences de diffusion dans l'OPA et le Toarcien supérieur ont montré que la rétention du Se(IV) est fortement liée à sa concentration initiale : aux faibles concentrations initiales, la rétention est très fortement favorisée. En outre, l'étude spectroscopique nous a permis de mettre en évidence le rôle du fer comme étant le principal élément à l'origine de la rétention du sélénium dans les roches argileuses. La présence conjointe du Se(0) et Se(IV), associés au fer, laisse soupçonner un mécanisme similaire à celui présenté par Bruggeman *et al.*(2005) et Breynaert *et al.*(2008), à savoir une sorption du Se(IV) à la surface du FeS_x, suivie d'une réduction puis d'une précipitation. Ces deux derniers processus seraient par ailleurs contrôlés cinétiquement. Il faut en outre noter l'association locale de Se(IV) avec du Si et du Ca. Néanmoins, la composition élémentaire de la roche ne nous permet pas de définir les minéraux incriminés dans les processus de rétention. Des analyses DRX seraient donc utiles afin de déterminer avec précision la nature des phases impliquées dans la rétention et la réduction du sélénium.

De surcroît, les analyses spectroscopiques nous ont permis de mettre en évidence la présence d'un front redox dans la roche : à proximité du réservoir amont, le Se(IV) est majoritaire tandis qu'à l'approche du front de diffusion, le Se(0) devient majoritaire dans l'OPA, ou présente une quantité équivalente à celle du Se(IV) dans le Toarcien supérieur. Nous n'avons pas été en mesure de conclure quant à l'origine de la répartition redox du

sélénium. En effet, dans l'échantillon d'OPA, il semblerait que la réduction du Se(IV) soit notamment contrôlée par la concentration initiale en sélénium, tandis que dans l'échantillon de Toarcien supérieur, la distribution redox semble dépendre d'une perturbation oxydante issue des réservoirs amont et aval.

De plus, il faut noter que plusieurs auteurs (Bruggeman *et al.*, 2005 ; Breynaert *et al.*, 2008) ont remarqué que la réduction du Se(IV) en Se(0) était un processus redox contrôlé cinétiquement. Or, lors de notre étude, nous n'avons obtenu aucune indication quant à l'influence de la cinétique de réduction sur la répartition Se(0) et Se(IV). Au regard des échelles de temps qu'implique un stockage des déchets radioactifs en milieu géologique profond, l'évaluation de la cinétique de réduction du Se(IV) et sa stabilité dans la roche sont deux des éléments clefs dans la problématique de la migration du ^{79}Se dans les roches argileuses.

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du stockage des déchets radioactifs. Notre objectif était de caractériser le transport de deux éléments de nature anionique, le ^{79}Se et le ^{125}I , dont la sensibilité au redox était susceptible de modifier les propriétés de migration au travers des roches argileuses. Nous avons ainsi établi une démarche où le suivi de la solution et la caractérisation du solide étaient abordés conjointement. Afin de caractériser au mieux les propriétés de migration des deux éléments d'intérêt de cette étude, nous avons évalué l'influence de plusieurs paramètres sur la diffusion de l'iode et du sélénium :

- Les conditions oxiques et anoxiques, afin de caractériser le comportement des iodures dans des conditions physico-chimiques proches de celles prévalant *in situ*, mais aussi d'évaluer l'influence de l'oxydation de la roche.

- La minéralogie. Dans ce but, nous avons choisi trois roches distinctes : l'OPA et le Toarcien supérieur, caractérisés par une faible teneur en MON et en pyrite, et les Schistes Cartons, qui présentent une importante teneur en MON et pyrite.

- La concentration initiale.

Par une étude préliminaire sur le comportement de deux traceurs non-réactifs, l'HTO et le ^{36}Cl , nous avons caractérisé le phénomène d'exclusion anionique au sein de chaque échantillon de roche étudié ultérieurement avec l'iode et le sélénium. Cela nous a permis de limiter l'influence de l'hétérogénéité minéralogique lors de l'estimation des paramètres diffusifs de ces deux éléments. De façon générale, les propriétés de diffusion du ^{36}Cl présentaient une plus grande variabilité que celles de l'HTO, aussi bien dans l'OPA que dans Tournemire. En outre, une étude plus spécifique à l'évaluation de l'influence de la force ionique sur la double couche nous a permis de confirmer qu'une augmentation de la force ionique dans l'eau porale du Toarcien supérieur était à l'origine d'une augmentation des valeurs des D_e . Néanmoins, l'absence d'influence de la force ionique suggère, en accord avec la précédente étude menée par Wittebroodt *et al.* (submitted), que dans le Toarcien supérieur, la diminution de l'exclusion anionique a pour effet de modifier principalement la constrictivité.

Dans le cas de l'iode, les expériences en batch ont permis de montrer que la MON est impliquée dans la rétention des iodures en conditions anoxiques, tandis qu'en conditions oxiques la pyrite oxydée semble être la principale phase minérale à l'origine de l'importante sorption des iodures observée aux faibles concentrations. En outre, l'absence de rétention des iodures aux plus faibles concentrations en conditions anoxiques confirmerait les résultats observés par une précédente étude dans le COx, à savoir que l'iode naturel présent dans la roche n'est pas disponible pour des processus d'échanges isotopiques (Claret *et al.*, 2010). Il faut en outre noter qu'en conditions oxiques, la rétention des iodures est contrôlée par une cinétique lente : suite à 180 jours d'expériences en batch, l'équilibre de sorption des iodures sur la roche n'est toujours pas atteint.

Les résultats de through-diffusion n'ont pas montré de rétention significative des iodures, hormis en conditions oxiques à une faible concentration, à savoir $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Cependant, la phase d'out-diffusion qui a suivi nous a permis de mettre en évidence un comportement différent : une rétention très significative des iodures, particulièrement en conditions oxiques et à de faibles concentrations. Le bilan de masse des iodures semblerait indiquer que cette rétention est bien significative. Le contrôle cinétique de la sorption des iodures pourrait expliquer ces différences. En effet, lors de la through-diffusion, les estimations de la rétention des iodures ont été réalisées suite à une période comprise entre 10

et 50 jours de diffusion, contre 240 jours lors de l'out-diffusion. Ce contrôle cinétique est principalement mis en évidence lors des expériences en batch en conditions oxydiques. Néanmoins, malgré la présence notable d'une rétention des iodures lors des expériences d'out-diffusion, les différences observées entre les résultats en amont et en aval rendent complexe toute estimation précise de cette rétention.

Lors de l'étude du sélénium, nous nous sommes attachés à caractériser le comportement du Se(IV) et du Se(VI) dans les roches argileuses. Les expériences de batch n'ont pas montré de rétention du Se(VI) dans le Toarcien supérieur et l'OPA, à des concentrations initiales en sélénium comprises entre 10^{-8} et 10^{-4} mol.L⁻¹. Cependant, lors de l'étude du Se(IV), nous avons mis en évidence que la sorption de cet élément était très significative, avec des R_d supérieurs à 500 mL.g⁻¹ aux faibles concentrations, et pouvait être représentée par un formalisme de Langmuir à 1 et 2 sites. En outre, l'étude de l'hystérèse sorption/désorption réalisée sur ces échantillons indique, aux faibles concentrations, une fraction très faible, voire non significative, de sélénium irréversiblement sorbé – ou tout du moins, à cinétique de désorption lente. Seul l'échantillon du Toarcien supérieur présente une irréversibilité de la rétention du sélénium significative.

Les expériences de diffusion du Se(VI) ont montré une légère, mais néanmoins significative, rétention du ⁷⁵Se(VI) à des concentrations inférieures à 10^{-9} mol.L⁻¹ avec des R_d compris entre 0,03 et 0,29 mL.g⁻¹ dans l'OPA contre 0,3 et 0,5 dans le Toarcien supérieur. A des concentrations supérieures, aucune sorption significative n'a été observée. Néanmoins, nous avons remarqué, au cours du temps, la diminution du flux dans le réservoir aval des échantillons d'OPA à 10^{-4} mol.L⁻¹ et de Toarcien supérieur à 10^{-6} mol.L⁻¹. Cependant, nous ne sommes pas en mesure de déterminer si ce processus est de nature biotique. En outre, une étude spectroscopique dans l'OPA a montré une légère sorption puis une réduction du Se(VI) sous la forme de Se(IV). Cette réduction semble liée à la présence de fer dans l'échantillon. En outre, au regard d'une distance de migration du Se(IV) limitée à 4 mm dans l'OPA, la présence de Se(IV) dans la roche, à une distance du réservoir amont supérieure à 5,5 mm, laisse supposer que la réduction a bien eu lieu dans la roche et ne provient pas d'une réduction biotique du Se(VI) dans le réservoir amont.

Les expériences de diffusion du Se(IV) présentent une importante rétention du sélénium, dont les valeurs de R_d sont du même ordre de grandeur que celles déterminées lors des batch. Les expériences de diffusion dans l'OPA et le Toarcien supérieur ont montré que la rétention du Se(IV) est fortement liée à sa concentration initiale : aux faibles concentrations initiales, la rétention est très fortement favorisée. De surcroît, les analyses spectroscopiques nous ont permis de mettre en évidence la présence d'un front redox dans la roche : à proximité du réservoir amont, le Se(IV) est majoritaire tandis qu'à l'approche du front de diffusion, le Se(0) devient majoritaire dans l'OPA, ou présente une quantité équivalente à celle du Se(IV) dans le Toarcien supérieur. Par ailleurs, ces analyses spectroscopiques nous ont permis de mettre en évidence le rôle du fer comme étant le principal élément à l'origine de la rétention du sélénium dans les roches argileuses. La présence conjointe du Se(0) et Se(IV), associés au fer, laisse soupçonner un mécanisme similaire à celui présenté par Bruggeman *et al.* (2005) et Breynaert *et al.* (2008), à savoir une sorption du Se(IV) à la surface du FeS, suivie d'une réduction puis d'une précipitation. Ces deux derniers processus seraient par ailleurs contrôlés cinétiquement. Il faut en outre noter l'association locale de Se(IV) avec du Ca, ce qui confirmerait l'étude d'Aurelio *et al.* (2010) qui a mis en évidence la substitution des ions carbonates par les sélénites dans la calcite. Néanmoins, la composition élémentaire de la roche ne nous permet pas de définir les minéraux incriminés dans les processus de rétention.

En conclusion, nous avons montré lors de cette étude que, bien que l'iode et le sélénium puissent être présents sous une forme anionique dans les déchets radioactifs, leur comportement diffère foncièrement. Les iodures ne semblent pas présenter de modification de leur état de valence dans des conditions proches de celles *in situ*. En outre, si notre étude a permis de confirmer le rôle de la pyrite oxydée et de la MON vis-à-vis des iodures, on soupçonne que la rétention des iodures serait contrôlée cinétiquement. Nous n'avons pas été en mesure de quantifier avec précision l'étendue de cette rétention. La migration du Se(IV) est quant à elle fortement liée à des processus d'oxydo-réduction. En effet, lors de la diffusion de cet élément dans le Toarcien supérieur et l'OPA, une fraction importante du Se(IV) est réduite. Cette réduction semble fortement associée à la présence de fer dans la roche. L'étude du Se(VI) nous a permis de mettre en évidence un comportement dépendant de la concentration initiale : la rétention est significative aux plus faibles concentrations et non aux fortes concentrations. Les analyses spectroscopiques tendraient à montrer une faible réduction du Se(VI) au contact du fer dans la roche. Ainsi, à l'issue de cette étude, le Se(VI) apparaît, en raison de sa faible rétention dans les roches argileuses, comme l'état d'oxydation du sélénium le plus pénalisant dans le cadre du stockage des déchets radioactifs en milieu géologique.

Perspectives

Les résultats obtenus suite aux expériences de through-diffusion et d'out-diffusion montrent que le dispositif expérimental n'est pas des plus adaptés pour mettre en valeur un contrôle cinétique de la rétention. Pour répondre à cet objectif, une première approche consisterait à conserver ce montage expérimental, tout en diminuant d'une part le volume amont par un facteur dix afin d'exacerber l'effet de la rétention des iodures sur l'activité du réservoir aval, et d'autre part en augmentant l'épaisseur des échantillons pour que la phase transitoire du régime de diffusion soit suffisante pour mettre en évidence un phénomène de sorption. Au regard de nos résultats d'out-diffusion, nous conseillerions un régime transitoire de 240 jours.

L'étude du Se(VI) en solution a montré qu'à partir de 50 ou 60 jours, certaines cellules présentaient une diminution du flux. Au regard de la sensibilité du sélénium à une possible réduction biotique, de plus amples investigations semblent nécessaires afin d'infirmer ou de confirmer la rétention du Se(VI) dans la roche. Comme la rétention du Se(VI), à l'instar des iodures, semble également soumise à un processus cinétique, deux aspects relatifs aux conditions expérimentales doivent être pris en compte : (i) le temps d'étude doit être suffisamment long pour mettre en valeur le processus cinétique, (ii) pour étudier la nature de la réduction du Se(VI), un contrôle aigu d'une possible croissance bactérienne et de la stérilité du matériel doit être mis en place.

Enfin, si lors de cette étude nous avons mis en évidence que le Se(IV) se réduisait lors de sa diffusion dans les roches argileuses indurées, plusieurs questions restent à élucider. Dans un premier temps, des analyses EXAFS du sélénium permettraient de définir la coordination chimique du sélénium dans ces roches. En outre, des analyses de DRX couplées à des analyses spectroscopiques permettraient de mettre en évidence la nature de phases minérales associées à la rétention, voire à la réduction du Se(IV). Dans un second temps, une étude plus approfondie sur la cinétique de réduction permettrait de définir si une fraction de Se(IV) serait susceptible de migrer au travers de la roche ou si l'intégralité du Se(IV) serait réduite.

Table des Références

- Aimoz, L., Curti, E., Mäder, U., 2011. Iodide interaction with natural pyrite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 288(2), 517-524.
- Allard B., Torstenfelt B., Andersson K., Rydberg J., 1980. Possible retention of iodine in the ground." *Scientific Basis for Nuclear Waste Management* 2, 673-680.
- Altinier, M.V., 2006. Etude de la composition isotopique des eaux porales de l'argilite de Tournemire: inter-comparaison des méthodes de mesure et relations avec les paramètres pétrophysiques. Thèse, Université Paris XI, Orsay.
- Altinier, M.V., Savoye, S., Michelot, J.-L., Beaucaire, C., Massault, M., Tessier, D., Waber, H.N., 2007. The isotopic composition of pore-water from Tournemire argillite (France): An inter-comparison study. *Physics and Chemistry of the Earth* 32, 209-218.
- Altmann, S., 2008. Geochemical research: A key building block for nuclear waste disposal safety cases. *Journal of Contaminant Hydrology* 102, 174-179.
- Appelo, C.A.J., Postma, D., 2005. *Geochemistry, groundwater and pollution*. 2nd edition.
- Assemi S., Erten H. N., 1994. Sorption of radioiodine on organic rich soil, clay minerals and alumina. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 178(1), 193-204.
- Aurelio G., Fernández-Martínez A., Cuello G.J., Román-Ross G., Alliot I., Charlet L., 2010. Structural study of selenium(IV) substitutions in calcite. *Chemical Geology* 270, 249-256.
- Baesman, S. M., Stolz, J. F., Kulp, T. R., Oremland, R. S., 2009. Enrichment and isolation of *Bacillus beveridgei* sp. nov., a facultative anaerobic haloalkaliphile from Mono Lake, California, that respire oxyanions of tellurium, selenium, and arsenic. *Extremophiles : life under extreme conditions*, 13(4), 695-705.
- Bar-yosef, B.; meek, D., 1987. Selenium sorption by kaolinite and montmorillonite. *Soil Science* 144 (1).
- Bazer-Bachi, F., Tevissen, E., Descostes, M., Grenut, B., Meier, P., Simonnot, M.-O., Sardin, M., 2006. Characterization of iodide retention on Callovo-Oxfordian argillites and its influence on iodide migration. *Physics and Chemistry of the Earth* 31, 517-522.
- Beaucaire, C., Michelot, J.-L., Savoye, S., Cabrera, J., 2008. Groundwater characterisation and modelling of water-rock interaction in an argillaceous formation (Tournemire, France). *Applied Geochemistry* 23, 2182-2197.
- Beauwens, T., Decanniere, P., Moors, H., Wang, L., Maes, N., 2005. Studying the migration behaviour of selenate in Boom Clay by electromigration. *Engineering Geology*, 77(3-4), 285-293.
- Behrens H., 1985. Speciation of radioiodine in aquatic and terrestrial systems under the influence of biogeochemical processes. *Speciation of fission and activation products in the environment*, Elsevier applied Science publishers, London and New York, 223-230.
- Berthe, G., Savoye, S., Wittebroodt, C., Michelot, J.-L., 2011. Changes in containment properties of claystone caprocks induced by dissolved CO₂ seepage. *Energy Procedia*, 4, 5314-5319.

- Bienvenu, P., Cassette, P., Andreoletti, G., Be, M., Comte, J., L'épy, M.C., 2007. A new determination of ^{79}Se half-life Appl. Radiat. Isotopes 65, 355.
- Bird G. A., Sshwartz W., 1996. "Distribution coefficients, K_d s, for iodide in Canadian Shield Lake sediments under oxic and anoxic conditions." Journal of Environmental Radioactivity 35(3), 261-279.
- Blaesi, H.R., Peters, T.J., Mazurek, M., 1991. Lithologie, Mineralogie und Physiko-Chemische Gesteinsparameter. Nagra Internal Report, Wettingen.
- Bors, J., Erten, H., Martens, R., 1991. Sorption studies of radioiodine on soils with special references to soil microbial biomass. Radiochimica Acta 52-53, 317-325.
- Bors, J., Martens, R., 1992. The contribution of microbial biomass to the adsorption of radionuclides in soils. Journal of Environmental Radioactivity 15, 35-49.
- Breynaert, E., Bruggeman, C., Maes, A., 2008. XANES-EXAFS analysis of solid-phase reaction products formed upon contacting Se(IV) with FeS_2 and FeS . Environmental science & technology, 42(10), 3595-601.
- Breynaert, E., Scheinost, A. C., Dom, D., Rossberg, A., Vancluysen, J., Gobechiya, E., Maes, A., 2010. Reduction of Se(IV) in boom clay: XAS solid phase speciation. Environmental science & technology, 44(17), 6649-55.
- Bruggeman, C., Maes, A., Vancluysen, J., Vandemussele, P., 2005. Selenite reduction in Boom clay: Effect of FeS_2 , clay minerals and dissolved organic matter. Environmental pollution 137(2), 209-21.
- Bruggeman, C., Maes, A., Vancluysen, J., 2007. The interaction of dissolved Boom Clay and Gorleben humic substances with selenium oxyanions (selenite and selenate. Applied Geochemistry, 22(7), 1371-1379.
- Cabrera, J., Beaucaire, C., Bruno, G., De Windt, L., Genty, A., Ramanbasoa, N., Rejeb, A., Savoye, S., Volant, P., 2001. Le projet Tournemire comme support de l'expertise sur le stockage profond en milieu argileux : synthèse des programmes de recherche. Rapport IRSN / SERGD 01-19.
- Charlet, L., Scheinost, A., Tournassat, C., Greneche, J., Gehin, A., Fernandezmartinez, A., Coudert, S., Tisserand, D., Brendle, J., 2007. Electron transfer at the mineral/water interface: Selenium reduction by ferrous iron sorbed on clay. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71(23), 5731-5749.
- Corkum, A.G., Martin, C.D., 2007. Modelling a mine-by test at the Mont Terri rock laboratory, Switzerland. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences 44(6), 846-859.
- Cranck, J., 1975. The Mathematics of Diffusion, second ed. Pergamon Press, Oxford.
- Chang, F.R.C. et Sposito, G., 1994. The electrical double layer of a disk-shaped clay mineral particle: effect of particles size. J. Colloid Interface Sci., 163, 19-27.
- Chen, Y.-W., Truong, H.-Y. T., Belzile, N., 2009. Abiotic formation of elemental selenium and role of iron oxide surfaces. Chemosphere, 74(8), 1079-84.
- Chapman D.L., 1913. A contribution to the theory of electrocapillarity, Phil. Mag, 25(6), 475-481.

- Corkum A.G., Martin C.D., 2007. Modelling a mine-by test at the Mont-Terri rock laboratory, Switzerland. *Int J Rock Mech Min Sci* 44, 846–859.
- Coppin, F., Chabroulet, C., Martin-Garin, a, Balesdent, J., Gaudet, J.P., 2006. Methodological approach to assess the effect of soil ageing on selenium behaviour: first results concerning mobility and solid fractionation of selenium. *Biology and Fertility of Soils*, 42(5), 379-386.
- Couture R. A., Seitz M. G., 1983. Sorption of anions of iodine by iron oxides and kaolinite. *Nuclear and Chemical Waste Management* 4, 301-306.
- De Cannière, P., Moors, H., Lolivier, P., De Preter, P., Put, M., 1996. Laboratory and in situ migration experiments in the Boom Clay. CEC, Nuclear Science and Technology Series. European Commission, Report EUR 16927 EN.
- De Cannière, P. D., Maes, A., Williams, S., 2010. Behaviour of Selenium in Boom Clay. Technology.
- Deniau, I., Devol-Brown, I., Derenne, S., Behar, F., Largeau, C., 2008. Comparison of the bulk geochemical features and thermal reactivity of kerogens from Mol (Boom Clay), Bure (Callovo-Oxfordian argillite) and Tournemire (Toarcian shales) underground research laboratories. *The Science of the total environment*, 389(2-3), 475-85.
- Descostes, M., Tevissen, E., 2004. Definition of an equilibration protocol for batch experiments on Callovo-Oxfordian argillite. *Physics and Chemistry of the Earth* 29, 79-90.
- Descostes, M., Blin, V., Bazer-Bachi, F., Meier, P., Grenut, B., Radwan, J., Schlegel, M., Buschaert, S., Coelho, D., Tevissen, E., 2008. Diffusion of anionic species in Callovo-Oxfordian argillites and Oxfordian limestones (Meuse/Haute-Marne, France). *Applied Geochemistry* 23, 655-677.
- Devivier, K., 2003. Comportement des ions iodures vis-à-vis de l'argillite de Tournemire. Rapport pour l'obtention du Diplôme de Recherche Technologique de l'Université d'Evry.
- Devivier, K., Devol-Brown, I., Savoye, S., 2004. Study of iodide sorption to the argillite of Tournemire in alkaline media. *Applied Clay Science* 26, 171-179.
- Didierjean, S., Maillet, D., Moyne, C., 2004. Analytical solutions of one-dimensional macrodispersion in stratified porous media by the quadrupole method: convergence to an equivalent homogeneous porous medium. *Advances in Water Resources* 27(6), 657-667.
- Duc, M., Lefevre, G., Fedoroff, M., Jeanjean, J., Rouchaud, J. C., Monteil-Rivera, F., 2003. Sorption of selenium anionic species on apatites and iron oxides from aqueous solutions. *Journal of environmental radioactivity*, 70(1-2), 61-72.
- ERM, 2009. Analyses mineralogiques et physico-chimiques sur treize échantillons de roches argileuses de Tournemire. Rapport ERM 09 051 AB 092
- Frechou, C., 2000. Optimisation des protocoles de mesurage de ^{129}I / ^{127}I , établissement d'une méthodologie adaptée aux échantillons de l'environnement. Thèse, Université Paris XI, Orsay.
- Frechou, C., Aguerre, S., Degros, J.-P., Kerlau, G., Grangeon, T., 2007. Improvement of a radiochemical separation for selenium 79: Applications to effluents and nuclear wastes. *Talanta*, 72(3), 1166-71.

- Freivogel, M. Huggenberger, P., 2003. Modellierung bilanzierter Profile im Gebiet Mont Terri – La Croix (Kanton Jura). In: Heitzmann, P. & Tripet, J.-P. (Ed.): Mont Terri Project Geology, Paleogeology and stress Field of the Mont Terri Region. (p. 7-44) Reports of the Federal Office for water and Geology (FOWG), Geology Series 4.
- Fuge R., Johnson C. C., 1986. The geochemistry of iodine a review. *Environmental Geochemistry and Health* 8(2), 31-54.
- Fukui, M., Fukikawa, Y., Satta, N., 1996. Factors affecting interaction of radioiodide and iodate species with soil. *Journal of Environmental Quality* 31 (2), 199-216.
- Fuhrmann M., Bajt S., Schoonen M.A.A., 1998. Sorption of iodine on minerals investigated by X-ray absorption near edge structure (EXAFS) and ¹²⁵I tracer sorption experiments, *Appl. Geochem.* 13, 127-141
- Frost, R.R., Griffin, R.A., 1977, Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am.* 41(1), 53-57.
- Glaus, M.A., Müller, W., Van Loon, L.R., 2008. Diffusion of iodide and iodate through Opalinus Clay: Monitoring of the redox state using an anion chromatographic technique. *Applied Geochemistry* 23, 3612-3619.
- Grambow, B., 2008. Mobile fission and activation products in nuclear waste disposal. *Journal of contaminant hydrology*, 102(3-4), 180-6.
- Gouy, G., 1910. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *Journal de Physique Théorique et Appliqué* 9, 457-468.
- Hakem N., Fourest B., Guillaumont R., Marmier R., 1996. Sorption of iodine and cesium on some mineral oxide colloids. *Radiochimica Acta* 74, 225-230.
- Hayes, K.F., A.L. Roe, G.E. Brown, K.O. Hodgson, J.O. Leckie and G.A. Parks. 1987. In situ x-ray absorption study of surface complexes Selenium oxyanions on α -FeOOH. *Science* 238:783–786
- Herbel MJ, Johnson TM, Oremland RS et Bullen TD, 2000. Fractionation of selenium isotopes during bacterial respiratory reduction of selenium oxyanions. *Geochim Cosmochim. Acta* 64 (21), 3701-3709.
- Hockin, S. L., Gadd, G. M., 2003. Linked Redox Precipitation of Sulfur and Selenium under Anaerobic Conditions by Sulfate-Reducing Bacterial Biofilms. *Society*, 69(12), 7063-7072.
- Holland T.R., Lee D.J., 1992. Radionuclide getters in cement, *Cement and Concrete Res.* 22, 247-258.
- Hu, Q., Zhao, P., Moran, J. E., Seaman, J. C., 2005. Sorption and transport of iodine species in sediments from the Savannah River and Hanford Sites. *Journal of contaminant hydrology*, 78(3)
- Huie Z., Jishu Z., Lanying Z., 1988. Sorption of radionuclides technetium and iodine on minerals. *Radiochim. Acta* 44/45, 143-145.
- Ike, M., 2000. Selenate reduction by bacteria isolated from aquatic environment free from selenium contamination. *Water Research*, 34(11), 3019-3025.
- Jacquier, P., 2004. The ion-exchange properties of the Tournemire argillite I. Study of the H, Na, K, Cs, Ca and Mg behaviour. *Applied Clay Science*, 26(1-4), 163-170.
- Jost, W., 1952. Diffusion in solid, liquids and gases. Academic Press, New York.

- Johnson, T. M., 2004. A review of mass-dependent fractionation of selenium isotopes and implications for other heavy stable isotopes. *Chemical Geology*, 204(3-4), 201-214
- Kamei-Ishikawa, N., Nakamaru, Y., Tagami, K., Uchida, S., 2008. Sorption behavior of selenium on humic acid under increasing selenium concentration or increasing solid/liquid ratio. *Journal of environmental radioactivity*, 99(6), 993-1002.
- Kaplan, D.I., Serne, R.J., Parker, K.E., Kutnyakov, I.V., 2000. Iodide sorption to subsurface sediments and illitic minerals. *Environmental Science and Technology* 34, 399-405.
- Koch, J.T., Rachar, D.B., Kay, D.B., 1989. Microbial participation in iodide removal from solution by organic soils. *Canadian Journal of Soil Science* 69, 127-135.
- Lee, C.-P., Wei, Y. Y., Tsai, S. C., Teng, S. P., Hsu, C. N., 2009. Diffusion of cesium and selenium in crushed mudrock. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 279(3), 761-768.
- Leroy, P., 2005. Transport ionique dans les argiles. Influence de la microstructure et des effets d'interface. Application aux argilites du site de Bure (Meuse / Haute Marne. Thèse, Université d'Aix-Marseille III.
- Li, Y., Gregory, S., 1974. Diffusion of ions in sea water and deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38, 703-714.
- Lieser, K. H., Steinkopff, T., 1989. Chemistry of radioactive iodine in the hydrosphere and in the geosphere. *Radiochimica Acta*. 46, 49-55.
- Liu, X., Fattahi, M., Montavon, G., Grambow, B., 2008. Selenide Retention onto pyrite under reducing conditions *Radiochimica Acta*. 96, 473-479.
- Liu, Y., von Gunten, H.R., 1988. Migration Chemistry and Behaviour of Iodine Relevant to Geological Disposal of Radioactive Wastes. A Literature Review with a Compilation of Sorption Data. *Technischer Bericht* 16, Paul Scherrer Institute, University of Bern, Switzerland.
- MacLean, L.C.W., Martinez, R.E., Fowle, D.A., 2004. Experimental studies of bacteria-iodide adsorption interactions. *Chemical Geology* 212 3-4, 229-238.
- Matray, J.-M., Savoye, S., Lemius, S., Kech, M., 2005. Extension of the desaturated zone around structures excavated in the Tournemire argillite by means of petrophysical measurement coupled to gas test. *Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement*. ANDRA. International Meeting, March 2005, Tours (France), 559-560.
- Mell, P., Megyeri, J., Riess, L., Máthé, Z., Csicsák, J., Lázár, K., 2006. Sorption of Co, Cs, Sr and I onto argillaceous rock as studied by radiotracers, 268(2), 405-410.
- Mills, R.L., Lobo, V.M.M., 1989. Self-diffusion coefficients in electrolyte solutions-a critical examination of data compiled from the literature. Elsevier Publishing Company, Amsterdam.
- Missana, T., Alonso, U., García-Gutiérrez, M., 2009. Experimental study and modelling of selenite sorption onto illite and smectite clays. *Journal of colloid and interface science*, 334(2), 132-8.
- Montarnal, P., Mügler, C., Colin, J., Descostes, M., Dimier, A., Jacquot, E., 2007. Presentation and use of a reactive transport code in porous media. *Physics and Chemistry of the Earth* 32, 507-517.

- Montavon G., Guo Z., Tournassat C., Grambow B., Le Botlan D., 2009a. Porosities accessible to HTO and iodide on water-saturated compacted clay materials and relation with the forms of water: A low field proton NMR study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 7290–7302.
- Montavon G., Guo Z., Lützenkirchen J., Alhajji E., Kedziorek M.A.M., Bourg A.C.M., Grambow B., 2009b. Interaction of selenite with MX-80 bentonite: Effect of minor phases, pH, selenite loading, solution composition and compaction *Colloids and Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects* 332, 71–77.
- Moridis, G. J., 1998. A set of semi-analytical solutions for parameter estimation in diffusion cell experiments. Report LBNL-41857, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California.
- Motellier, S., Devol-Brown, I., Savoye, S., Thoby, D., Alberto, J.-C., 2007. Evaluation of tritiated water diffusion through the Toarcian clayey formation of the Tournemire experimental site (France). *Journal of Contaminant Hydrology* 94, 99-108
- Motellier, S., Yahiaoui, S., Thoby, D., Alberto, J.C., Berne, P., 2006. Détermination des paramètres de transport de HTO, Iet Cldans l'argilite de Tournemire. Rapport Technique LITEN n° LITEN/DR/2006.
- Muramatsu, Y., Uchida, S., Sriyotha, P., Sriyotha, K., 1990. Some consideration on the sorption and desorption phenomena of iodide and iodate on soil. *Water, Air, and Soil Pollution* 49, 125-138.
- Muramatsu, Y., Yoshida, S., Fehn, U., Amachi, S., Ohmomo, Y., 2004. Studies with natural and anthropogenic iodine isotopes : iodine distribution and cycling in the global environment. *Journal of Environmental Radioactivity* 74, 221-232.
- Nagata, T., Fukushi, K., Takahashi, Y., 2009. Prediction of iodide adsorption on oxides by surface complexation modeling with spectroscopic confirmation. *Journal of colloid and interface science*, 332(2), 309-16.
- Naveau, A., Monteil-Rivera, F., Guillon, E., Dumonceau, J., 2007. Interactions of aqueous selenium (-II) and (IV) with metallic sulfide surfaces. *Environmental science & technology*, 41(15), 5376-82.
- Dowdle, P.R ., Oremland, R. S.,1998. Microbial Oxidation of Elemental Selenium in Soil Slurries and Bacterial Cultures. *Environmental Science & Technology*, 32 (23), 3749-3755.
- Patriarche,D. ,Michelot,J-L. , Ledoux, E. Savoye, S. ,2004. diffusion as the main process for mass transport in very low water content argillites: 1.Chloride as natural tracer for mass transport. Diffusion coefficient and concentration measurements in interstitial water. *Water Resour. Res.*
- Pearson, F.J., Arcos, D., Bath, A., Boisson, J.-Y., Fernandez, A.M., Gabler, H.-E., Gaucher, E., Gautschi, A., Griffault, L., Herná'n, P., Waber, H.N., 2003. Geochemistry of water in the Opalinus clay formation at the Mont Terri Rock Laboratory. Reports of Federal Office for Water and Geology, Bern, Geology Series No. 5, Switzerland.
- Pearson, F.J., Waber, H.N., 2005. DR Experiment: Experimental Water Chemistry. Mont Terri Technical Note
- Pezzarossa, B., Piccotino, D., Petruzzelli, G., 1999.Sorption and desorption of selenium in different soils of the Mediterranean area. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30, 2669–2679.

- Put, M.J., De Cannière, P., 1994. Migration behaviour of ^{14}C labelled bicarbonate, HTO and ^{131}I in Boom Clay. *Radiochimica Acta* 66/67, 435-438.
- Rançon, D., 1988. Comparative study of radioactive iodine behaviour in soils under various experimental and natural conditions. *Radiochimica Acta* 44-45(1), 187-193.
- Reiller, B. P., Gimenez, N., Barr, N., 2006. Iodination of humic acid samples from different origins. *Spectroscopy*, 745, 739-745.
- Reilly C., 2006. *Selenium in food and health*. Springer, New York
- Robinson R.A., Stokes R. H., 1959. *Electrolyte solutions*. 2nd edition, Butterworths.
- Roussel, T., 2001. Etude expérimentale et modélisation de la propagation d'une onde de concentration alcaline issue d'une matrice cimentière à travers l'argilite du site du laboratoire de Meuse Haute-Marne. Thèse INPL, Nancy.
- Sarazin, G., Michard, G., Prevot, F., 1999. A rapid and accurate spectroscopic method for alkalinity measurements in sea water samples. *Water Research*, 33, 290-294.
- Savoye, S., Cabrera, J., Matray, J.-M., 2003. Different hydraulic properties of single fractures in argillaceous medium: the case of the IRSN Tournemire site (France. In: Krasny, J., Hrkál, Z., Bruthans J., Eds.), *Groundwaters in Fractured Rocks*, IHP-VI, series on groundwater, No.7, 383-384.
- Savoye, S., Michelot, J.-L., Wittebroodt, C., 2006a. Evaluation of the reversibility of iodide uptake by argillaceous rocks by the radial diffusion method. *Radiochimica Acta* 94, 699-704.
- Savoye, S., Michelot, J.-L., Wittebroodt, C., Altinier, M.V., 2006b. Contribution of the diffusive exchange method to the characterization of pore-water in consolidated argillaceous rocks. *Journal of Contaminant Hydrology* 86, 87-104.
- Savoye, S., Frasca, B., Grenut, B., Agnes, F., 2011. how mobile is iodide in the callovo-oxfordian claystones under experimental conditions close to the in situ ones?. *Journal of Contaminant Hydrology*, *in prep.*
- Schackelford, C.D., 1991. Laboratory diffusion testing for waste disposal: A review. *Journal of Contaminant Hydrology* 7, 177-217.
- Schaeren, G., Norbert, J., 1989. Tunnel du Mont Terri et du Mont Russelin – La traversée des roches à risques: marnes et marnes à anhydrite. SIA-Dokumentation D037, La traversée du Jura – Les projets de nouveaux tunnels. Swiss Society of Engineers and Architects (SIA), Zürich..
- Schlegel, M.L., Reiller, P., Mercier-Bion, F., Barré, N., Moulin, V., 2006. Molecular environment of iodine in naturally iodinated humic substances: Insight from X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 5536-5551.
- Scheinost, A. C., Charlet, L., 2008. Selenite Reduction by Mackinawite, Magnetite and Siderite: XAS Characterization of Nanosized Redox Products. *Environmental Science & Technology*, 42(6), 1984-1989.
- Scheinost, A. C., Kirsch, R., Banerjee, D., Fernandez-Martinez, A., Zaenker, H., Funke, H., et al., 2008. X-ray absorption and photoelectron spectroscopy investigation of selenite reduction by FeII-bearing minerals. *Journal of contaminant hydrology*, 102(3-4), 228-45.

- Séby, F., Potin-Gautier, M., Giffaut, E., Donard, O. F. X., 1998. Assessing the speciation and the biogeochemical processes affecting the mobility of selenium from a geological repository of radioactive waste to the biosphere. *Analyst*, 26(5), 193-198.
- Simon-Coincon, R., Schmitt J.-M., 1999. Evolution géologique et histoire paléoenvironnementale du bassin des Grands Causses, Rep. LHM/RD/99/10, Cent. d'Inf. Géol., Ecole Natl. Supérieure des Mines de Paris, Fontainebleau, France.
- Sheppard, M.I., Thibault, D.H., 1992. Chemical behaviour of iodine in organic and mineral soils. *Applied Geochemistry* 7, 265-272.
- Sheppard, M.I., Thibault, D.H., McMurtry, J., Smith, P.A., 1995. Factors affecting the soil sorption of iodine. *Water, Air, and Soil Pollution* 83, 51-67.
- Sheppard, M. I., Hawkins, J. L., 1995. Iodine and microbial interactions in an organic soil. *Journal of Environmental Radioactivity*, 29(2), 91-109.
- Sposito, G., 1989. Surface reactions in natural aqueous colloidal systems. *Chimia* 43, 169-176.
- Strickert R., Friedman A. M., Fried S., 1980. The sorption of technetium and iodine radioisotopes by various minerals. *Nuclear Technology* 49, 253-266.
- Switzer Blum, J., Allana, B., Bindi, B., Buzzelli, J., Stolz, J. F., Oremland, R. S., 1998. *Bacillus arsenicoselenatis*, sp. nov., and *Bacillus selenitireducens*, sp. nov.: two haloalkaliphiles from Mono Lake, California that respire oxyanions of selenium and arsenic. *Archives of Microbiology* 171, 19-30.
- Takeno, N., 2005. Atlas of Eh-pH diagrams. Geological Survey of Japan Open File Report No. 419, 285 p.
- Tam, S., Chow, A., Hadley, D., 1995. Effects of organic component on the immobilization of selenium on iron oxyhydroxide. *Science of The Total Environment*, 164(1), 1-7
- Thury, Bossart, 1999. Results of the Hydrogeological, Geochemical and Geotechnical Experiments Performed in 1996 and 1997. *Rapports géologiques N23 Bern*, 1999, Switzerland.
- Ticknor K. V., Cho Y. H., 1990. Interaction of iodide and iodate with granitic fracture filling minerals. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 140(1), 75-90.
- Torstenfeld B., 1988. Migration of the fission products strontium, technetium, iodine and cesium in clay, *Radiochim. Acta* 39, 97-104.
- Toulhoat, P., 2002. Confinement and migration of radionuclides in a nuclear waste repository. *Compte-rendu. Physique* 3, 975-986.
- Tournassat, C., Gaucher, E.C., Fattahi, M., Grambow, B., 2007. On the mobility and potential retention of iodine in the Callovo-Oxfordian formation. *Physics and Chemistry of the Earth* 32, 539-551.
- Van Brakel, J., Heertjes, P.M., 1974. Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and a constrictivity factor. *International Journal of Heat and Mass Transfert* 17, 1093-1103.
- Van Loon, L.R., Soler, J.M., Bradbury, M.H., 2003a. Diffusion of HTO, ³⁶Cl and ¹²⁵I in Opalinus Clay samples from Mont Terri, effect of confining pressure. *Journal of Contaminant Hydrology* 61, 73-83.

- Van Loon, L.R., Soler, J.M., Jakob, A., Bradbury, M.H., 2003b. Effect of confining pressure on the diffusion of HTO, ^{36}Cl and ^{125}I in a layered argillaceous rock (Opalinus Clay): diffusion perpendicular to the fabric. *Applied Geochemistry* 18, 1653-1662.
- Van Loon, L.R., Soler, J.M., Müller, W., Bradbury, M.H., 2004. Anisotropic diffusion in layered argillaceous rocks: A case study with Opalinus Clay. *Environmental Science and Technology* 38, 5721-5728.
- Van Loon, L.R., Eikenberg, J., 2005. A high-resolution abrasive method for determining diffusion profiles of sorbing radionuclides in dense argillaceous rocks. *Appl. Radiat. Isot.* 63, 11–21.
- Wen, H., Carignan, J., 2007. Reviews on atmospheric selenium: Emissions, speciation and fate. *Atmospheric Environment*, 41(34), 7151-7165.
- Wersin, P., Soler, J. M., Loon, L. V., Eikenberg, J., 2008. in a clay formation : Results and modelling from an in situ experiment in Opalinus Clay. *Applied Geochemistry*, 23, 678-691.
- Whitehead, D.C., 1974. The sorption of iodide by soil components. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 25, 73-79.
- Wittebroodt, C., Savoye, S., Gouze, P., 2008. Influence of initial iodide concentration on the iodide uptake by the argillite of Tournemire. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 33(14-16), 943-948
- Wittebroodt, C., 2009. Transfert de l'iode dans l'argilite de Tournemire. Manuscrit de thèse.
- Wittebroodt, C., Savoye, S., Frasca, B., Gouze, P., Michelot, J.L., 2011. Diffusion of HTO, ^{36}Cl - and ^{125}I - in Tournemire argillite samples: Effects of initial iodide concentration and ionic strength. *Applied Geochemistry*, Submitted.
- Wong, G.T.F., 1991. The marine geochemistry of iodine. *Reviews in aquatic sciences* 4(1), 45-73.
- Yoshida, S., Muramatsu, Y., Uchida, S., 1998. Soil-solution distribution coefficient, K_{ds} , of I^- and IO_3^- for 68 Japanese soils. *Radiochimica Acta* 82, 293-297.

Annexes

Annexe 1 : Étude des incertitudes

1. Through-Diffusion

Paramètres de mesure

Une masse m_{am} est prélevée dans le réservoir amont pour déterminer l'activité a_{am} dans ce prélèvement. Il est ensuite possible de déterminer l'activité présente dans ce réservoir par un produit en croix, tel que:

$$A_{am} = \frac{a_{am} \times M_{am}}{m_{am}} \quad \text{Eq.1}$$

Avec : A_{am} l'activité présente dans le réservoir amont
 a_{am} l'activité mesuré dans le prélèvement
 M_{am} la masse du réservoir amont
 m_{am} la masse du réservoir aval

De même, on peut déterminer l'activité dans le réservoir aval tel que:

$$A_{av} = \frac{a_{av} \times M_{av}}{m_{av}} \quad \text{Eq.2}$$

Avec : A_{av} l'activité présente dans le réservoir amont
 a_{av} l'activité mesurée dans le prélèvement
 M_{av} la masse du réservoir amont
 m_{av} la masse du réservoir aval

Le flux instantané (Fi) permet d'identifier les paramètres diffusifs tels que le coefficient de diffusion efficace (De) et la porosité apparente (ϵ).

Il peut être exprimé tel que (en $Bq.m^{-2}.s^{-1}$) :

$$Fi = \frac{(Q_{av_{t_n}} - Q_{av_{t_{n-1}}})}{S \cdot [t_n - t_{n-1}]} \quad \text{Eq.3}$$

Ou en flux normé (d'après Bazer-Bachi, 2005) par rapport à l'activité amont et au volume tel que (en $m.s^{-1}$):

$$Fi_n = \frac{(Q_{av_{t_n}} - Q_{av_{t_{n-1}}}) \cdot V}{S \cdot [t_n - t_{n-1}] \cdot A_{am}(t_b)} \quad \text{Eq.4}$$

$$\text{Avec : } A_{am}(t_b) = \frac{A_{am_n} - A_{am_{n-1}}}{2} \quad \text{Eq.5}$$

On a donc :

$$Fi = \frac{2 \cdot (Q_{av_{t_n}} - Q_{av_{t_{n-1}}}) \cdot V}{S \cdot [t_n - t_{n-1}] \cdot (A_{am_{t_n}} - A_{am_{t_{n-1}}})} \quad \text{Eq.6}$$

Où: $Q_{av,t}$ et $Q_{av,t-1}$ respectivement l'activité cumulée en aval au temps t et $t-1$ (Bq).

S la surface (m^2) du milieu poreux au contact du traceur

$A_{am}(t_b)$ la moyenne de la radioactivité dans le compartiment amont (Bq)

$A_{am,t}$ et $A_{am,t-1}$ respectivement l'activité mesurée en amont au temps t et $t-1$ (Bq)

T_b le temps barycentrique entre t_n et t_{n-1}

L'activité cumulée en aval au temps t ($Q_{av,t}$) correspond à l'activité mesurée en aval ($A_{av,t}$) retranchée de l'activité prélevée entre le temps t et le temps t_0 tel que :

$$Q_{av_{t_1}} = A_{av_{t_1}} + a_{av_{t_0}} \quad \text{Eq.7}$$

$$Q_{av_{t_2}} = A_{av_{t_2}} + a_{av_{t_0}} + a_{av_{t_1}} \quad \text{Eq.8}$$

$$Q_{av_{t_n}} - Q_{av_{t_{n-1}}} = A_{av_{t_n}} - A_{av_{t_{n-1}}} + a_{av_{t_{n-1}}} \quad \text{Eq.9}$$

La propagation d'erreur Gaussienne

La formule de propagation des erreurs a été découverte par Gauss en 1821 dans *Theoria combinationis*. Gauss propose de calculer l'erreur quadratique d'une grandeur U , tel que $U = F(V_1, V_2, \dots)$ fonction d'autres grandeurs V_1, V_2, \dots , en connaissant les erreurs quadratiques $\sigma_{V_1}^2, \sigma_{V_2}^2$. Dans la mesure où les erreurs sont supposées être indépendantes, la formule de la propagation de l'erreur s'exprime ainsi:

$$\sigma_U = \sqrt{\left(\frac{\partial U}{\partial V_1}\right)^2 \cdot \sigma_{V_1}^2 + \left(\frac{\partial U}{\partial V_2}\right)^2 \cdot \sigma_{V_2}^2 + \dots} \quad \text{Eq.10}$$

$$\sigma_U = \left(\frac{\partial U}{\partial V_1}\right) \cdot \sigma_{V_1} + \left(\frac{\partial U}{\partial V_2}\right) \cdot \sigma_{V_2} + \dots \quad \text{Eq.11}$$

Paramètres entrainant des erreurs

Les résultats obtenus par l'utilisation des cellules de diffusion sont soumis à l'incertitude de différents paramètres.

Lors du prélèvement aval, le temps de prélèvement, la masse de prélèvement (m_{av}), l'activité mesurée dans l'échantillon (incertitude analytique, a_{av}), la Masse du réservoir aval (M_{av}) ainsi que l'activité dans le réservoir aval (A_{av}) sont à prendre en considération.

Lors du prélèvement amont, le temps de prélèvement, la masse de prélèvement (m_{am}), l'activité mesurée dans l'échantillon (incertitude analytique), la Masse du réservoir aval (M_{am}) ainsi que l'activité dans le réservoir amont (A_{am}) sont à prendre en considération.

Ecriture générale de la propagation d'erreur

On fait l'hypothèse que Fi est exprimé en fonction de variables indépendantes. On peut donc appliquer la formule générale de propagation des erreurs à partir des équations 3 et 11.

L'incertitude du flux au temps t s'écrit:

$$\sigma_{Fi} = \sqrt{\left(\frac{\partial Fi}{\partial Q_{av_{t_n}}}\right)^2 \cdot \sigma_{Q_{av_{t_n}}}^2 + \left(\frac{\partial Fi}{\partial Q_{av_{t_{n-1}}}}\right)^2 \cdot \sigma_{Q_{av_{t_{n-1}}}}^2 + \left(\frac{\partial Fi}{\partial t_n}\right)^2 \cdot \sigma_{t_n}^2 + \left(\frac{\partial Fi}{\partial t_{n-1}}\right)^2 \cdot \sigma_{t_{n-1}}^2 + \left(\frac{\partial Fi}{\partial S}\right)^2 \cdot \sigma_S^2}$$

Eq.12

Cette équation peut être simplifiée en calculant les dérivées partielles. On obtient alors :

$$\frac{\partial Fi}{\partial Q_{av_{t_n}}} = \frac{1}{S \cdot [t_n - t_{n-1}]} = \frac{Fi}{Q_{av_{t_n}} - Q_{av_{t_{n-1}}}}$$

Eq.13

$$\frac{\partial Fi}{\partial Q_{av_{t_{n-1}}}} = \frac{-1}{S \cdot [t_n - t_{n-1}]} = \frac{-Fi}{Q_{av_{t_n}} - Q_{av_{t_{n-1}}}}$$

Eq.14

$$\frac{\partial Fi}{\partial S} = \frac{Q_{av_{t_n}} - Q_{av_{t_{n-1}}}}{[t_n - t_{n-1}]} \cdot \frac{-1}{S^2} = \frac{-Fi}{S}$$

Eq.15

$$\frac{\partial Fi}{\partial t_n} = \frac{Q_{av_{t_n}} - Q_{av_{t_{n-1}}}}{S} \cdot \frac{-1}{[t_n - t_{n-1}]^2} = \frac{-Fi}{[t_n - t_{n-1}]}$$

Eq.16

$$\frac{\partial Fi}{\partial t_{n-1}} = \frac{Q_{av_{t_n}} - Q_{av_{t_{n-1}}}}{S} \cdot \frac{-1}{[t_n - t_{n-1}]^2} = \frac{Fi}{[t_n - t_{n-1}]}$$

Eq.17

Les équations précédentes (13 à 17) ont permis d'exprimer l'équation 12, tel que:

$$\sigma_{Fi} = Fi \sqrt{\left(\frac{1}{Q_{av_{t_n}} - Q_{av_{t_{n-1}}}}\right)^2 \cdot (\sigma_{Q_{av_{t_n}}}^2 + \sigma_{Q_{av_{t_{n-1}}}}^2) + \left(\frac{1}{[t_n - t_{n-1}]}\right)^2 \cdot (\sigma_{t_n}^2 + \sigma_{t_{n-1}}^2) + \left(\frac{-1}{S}\right)^2 \cdot \sigma_S^2}$$

Eq.18

Calcul des erreurs

Dans le calcul de flux, les erreurs induites par m_{av} , a_{av} et M_{av} sont intégrées à l'erreur de A_{av} tel que:

$$\sigma_{A_{av}} = f(\sigma_{M_{av}}, \sigma_{a_{av}}, \sigma_{m_{av}}) \quad \text{Eq.19}$$

Avec σ qui correspond à l'erreur absolue.

En appliquant la formule de propagation de l'erreur à l'équation 2, on obtient l'expression de $\sigma_{A_{av}}$:

$$\sigma_{A_{av}} = \sqrt{\left(\frac{\partial A_{av}}{\partial a_{av}}\right)^2 \cdot \sigma_{a_{av}}^2 + \left(\frac{\partial A_{av}}{\partial m_{av}}\right)^2 \cdot \sigma_{m_{av}}^2 + \left(\frac{\partial A_{av}}{\partial M_{av}}\right)^2 \cdot \sigma_{M_{av}}^2} \quad \text{Eq.20}$$

$$\sigma_{A_{av}} = A_{av} \sqrt{\left(\frac{1}{a_{av}}\right)^2 \cdot \sigma_{a_{av}}^2 + \left(\frac{1}{m_{av}}\right)^2 \cdot \sigma_{m_{av}}^2 + \left(\frac{1}{M_{av}}\right)^2 \cdot \sigma_{M_{av}}^2} \quad \text{Eq.21}$$

D'après les équations 7,8 et 9, on peut exprimer Q_{av} en fonction de A_{av} et de a_{av} . Ainsi, l'erreur en $Q_{av,t}$ peut être exprimée tel que :

$$Q_{av\ t_n} - Q_{av\ t_{n-1}} = A_{av\ t_n} - A_{av\ t_{n-1}} + a_{av\ t_{n-1}} \cdot e^{\lambda[t_n - t_{n-1}]} \quad \text{Eq.22}$$

Ainsi :

$$Fi = \frac{(Q_{av\ t_n} - Q_{av\ t_{n-1}})}{S \cdot [t_n - t_{n-1}]} = \frac{A_{av\ t_n} - A_{av\ t_{n-1}} + a_{av\ t_{n-1}} \cdot e^{\lambda[t_n - t_{n-1}]}}{S \cdot [t_n - t_{n-1}]} \quad \text{Eq.23}$$

Le calcul de propagation de l'erreur devient donc :

$$\sigma_{Fi} = Fi \sqrt{\left(\frac{1}{A_{av\ t_n} - A_{av\ t_{n-1}} + a_{av\ t_{n-1}}}\right)^2 \cdot (\sigma_{A_{av\ t_n}}^2 + \sigma_{A_{av\ t_{n-1}}}^2 + \sigma_{a_{av\ t_{n-1}}}^2) + \left(\frac{1}{[t_n - t_{n-1}]}\right)^2 \cdot (\sigma_{t_n}^2 + \sigma_{t_{n-1}}^2) + \left(\frac{-1}{S}\right)^2 \cdot \sigma_S^2} \quad \text{Eq.24}$$

Monte Carlo

La méthode de Monte Carlo est considérée comme un outil puissant, utilisé avec succès depuis plus d'un demi-siècle dans des domaines aussi variés que la physique, l'analyse numérique, la statistique, la chimie, la finance et la recherche opérationnelle. Cette méthode est aussi considérée comme robuste puisque la qualité de la simulation dépend essentiellement de la qualité des données d'entrée. Toutefois, le majeur problème de cette approche est dû au temps nécessaire pour effectuer les simulations. Schématiquement, le principe de base consiste en l'utilisation du hasard pour aborder l'étude d'un problème déterministe. La méthode de Monte Carlo est fondée sur l'utilisation de nombres aléatoires. En sa qualité de technique mathématique gourmande en calculs, la méthode de Monte Carlo se prête naturellement à une mise en œuvre informatique. Cependant, l'ordinateur étant une machine purement déterministe, donc *a priori* non conçue pour engendrer un comportement aléatoire, les nombres sont donc tirés au sort. C'est ainsi que de nombreux mathématiciens se sont tournés vers le problème de la simulation du hasard, c'est-à-dire de la génération d'un processus ayant uniquement l'apparence de l'aléatoire, à partir de moyens exclusivement déterministes. On parle alors de générateurs de nombres *pseudo-aléatoires*. Les nombres pseudo-aléatoires présentent les caractéristiques d'une suite aléatoire. Il existe de nombreuses méthodes pour générer des nombres (pseudo-)aléatoires.

Dans le cadre d'un Monte Carlo appliqué à l'estimation de l'incertitude expérimentale, nous avons choisi un générateur de nombres aléatoires à distribution gaussienne : l'algorithme de Box-Muller (équation 22).

$$\varepsilon = \sqrt{-2\ln(Rnd)} \times \cos(2\pi Rnd) \quad \text{Eq.25}$$

Avec Rnd et Rnd' = nombre aléatoire de distribution uniforme entre 0 et 1.

L'algorithme de Box-Muller est considéré comme un générateur de variables aléatoires à distribution normale robuste, couramment employé lors de simulations de type Monte Carlo. Ainsi, les résultats expérimentaux, et les erreurs qui y sont associées, sont simulés pour déterminer le Flux simulé F_i' d'après l'algorithme de Box-Muller tel que:

$$F_i' = f(a_{av_{t_{n-1}}} + \varepsilon_1, m_{av_{t_{n-1}}} + \varepsilon_2, M_{av_{t_{n-1}}} + \varepsilon_3, a_{av_{t_n}} + \varepsilon_4, m_{av_{t_n}} + \varepsilon_5, M_{av_{t_n}} + \varepsilon_6) \quad \text{Eq.26}$$

$$F_i' = \frac{\frac{(a_{av_{t_n}} + \varepsilon_4) \times (M_{av_{t_n}} + \varepsilon_6)}{m_{av_{t_n}} + \varepsilon_5} + \frac{(a_{av_{t_{n-1}}} + \varepsilon_1) \times (M_{av_{t_{n-1}}} + \varepsilon_3)}{m_{av_{t_{n-1}}} + \varepsilon_2} + a_{av_{t_{n-1}}}}{S \cdot [t_n - t_{n-1}]} \quad \text{Eq.27}$$

A chaque temps t , 5000 itérations sont effectuées afin de permettre aux résultats de converger vers une loi normale. Les résultats des 5000 simulations de F_i' permettent de calculer la variance et l'erreur expérimentale (Eq.28).

$$\sigma_{F_i'} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{j=n} (F_{i_j}' - \overline{F_i'})^2}{n}} \quad \text{Eq.28}$$

Avec: n = nombre d'itérations
j = observation "j" de F_i'
 $\overline{F_{i_j}'}$ = moyenne des n itérations

Comparaison Gauss/Monte-Carlo

Afin de déterminer la validité des approches statistiques utilisées, une inter-comparaison de deux méthodes statistiques, différentes mais largement répandues et reconnues pour leur robustesse, a été mise en place.

La figure 1 compare les incertitudes expérimentales obtenues par les deux approches statistiques étudiées : la propagation de l'erreur et le Monte Carlo (en rouge). Il apparaît distinctement que les valeurs de flux obtenues expérimentalement et après simulation se superposent parfaitement. Malgré la différence en termes de résolution analytique qu'il existe entre ces deux méthodes pour déterminer les incertitudes expérimentales, les résultats obtenus sont tout à fait comparables.

Cette inter-comparaison permet donc de valider l'utilisation de l'une ou l'autre de ces méthodes dans le cadre d'une telle étude. Toutefois, à cause du temps de calcul de la méthode de Monte Carlo, on préférera l'utilisation de la propagation de l'erreur, bien plus rapide.

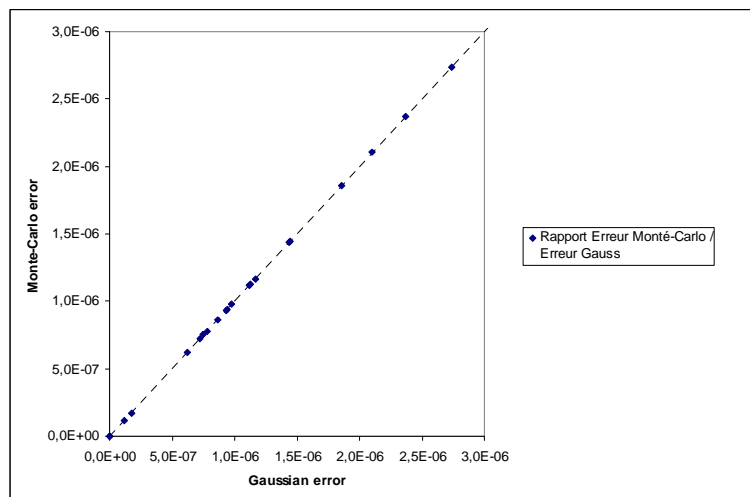


Figure1 : Comparaison des incertitudes estimées avec la propagation d'erreur de Gauss à celles estimées avec un Monte-Carlo

Incertitudes des paramètres de diffusion : Choix des enveloppes

L'évaluation des paramètres de diffusion s'effectue en ajustant les modélisations au flux et au cumul aval, le flux aval étant une reformulation du cumul aval qui permet de mettre en

évidence le régime transitoire et le régime permanent. La figure 2 présente les enveloppes liées à l'incertitude des résultats expérimentaux. La première enveloppe est estimée à partir des résultats de cumul tandis que la seconde est estimée à partir du flux. On observe que l'enveloppe estimée d'après les barres d'erreurs du cumul ne prend pas en compte la totalité des barres d'erreurs du flux. Cependant, l'enveloppe estimée d'après les barres d'erreurs du flux surestime très largement le cumul. Le flux étant une dérivée du cumul, il est très sensible à chaque variation ponctuelle, même très faible. Le cumul est beaucoup plus constant et ainsi, probablement plus représentatif du comportement diffusif moyen de l'élément considéré. Ainsi, la prise en compte de chaque petite variation permet de mettre en évidence certains processus avec plus de précision. Cela entraîne lors de l'estimation des enveloppes d'incertitude une surestimation du cumul qui n'est pas représentatif des résultats expérimentaux. Nous avons donc choisi d'estimer l'incertitude des paramètres de diffusion à partir des barres d'erreurs des cumuls.

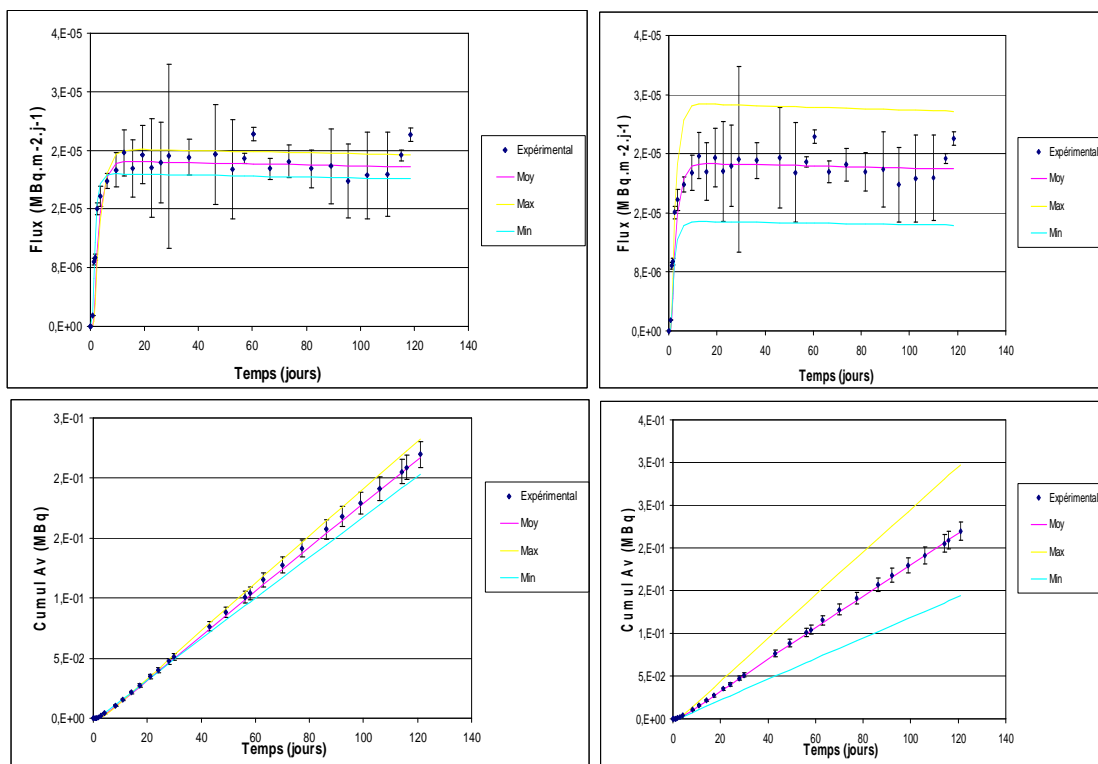


Figure2 : Comparaison des enveloppes de Flux et de cumul estimée par ajustement sur le cumul (à gauche) et par ajustement sur le flux (à droite).

2. Batch

Le rapport de distribution s'exprime selon la formulation suivante :

$$Rd = \left(\frac{A_0}{A} - 1 \right) \times \frac{V}{m} \quad \text{Eq.29}$$

Avec :

A_0 : activité initiale du radionucléide injecté (Bq.m⁻³)

A : activité du radionucléide en solution à l'équilibre (Bq.m⁻³)

V : volume de solution (m³)

m : masse d'échantillon solide (kg)

On utilise la formule de propagation des erreurs de Gauss pour exprimer l'incertitude associée à la valeur du R_d .

Ainsi :

$$\sigma_{R_d}^2 = \sigma_{A_0}^2 \left(\frac{\partial R_d}{\partial A_0} \right)^2 + \sigma_A^2 \left(\frac{\partial R_d}{\partial A} \right)^2 + \sigma_V^2 \left(\frac{\partial R_d}{\partial V} \right)^2 + \sigma_m^2 \left(\frac{\partial R_d}{\partial m} \right)^2 \quad \text{Eq. 30}$$

$$\sigma_{R_d}^2 = \sigma_{A_0}^2 \left(\frac{V}{A \times m} \right)^2 + \sigma_A^2 \left(\frac{-A \times V}{m \times A^2} \right)^2 + \sigma_V^2 \left[\left(\frac{A_0}{A} - 1 \right) \times \frac{1}{m} \right]^2 + \sigma_m^2 \left[- \left(\frac{A_0}{A} - 1 \right) \times \frac{V}{m^2} \right]^2 \quad \text{Eq.31}$$

Annexe 2 : Précisions sur les expériences en Batch

Afin de compléter les paragraphes présentant les expériences et les résultats des batch, nous présentons dans cette annexe les expériences de dimensionnement des batch.

I. Iode

En condition anoxique, nous avons dans un premier temps réalisé une étude de la rétention des iodures sur le Toarcien supérieur et les Schistes Carton dans des conditions identiques à celles étudiées par Wittebroodt (2009), à savoir une période d'équilibration d'une semaine. La figure 3 présente les résultats obtenus.

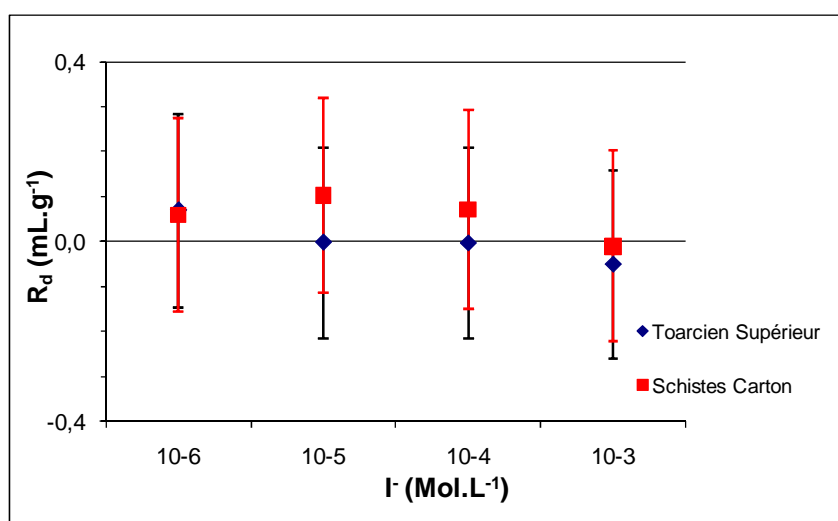


Figure 3 : Isothermes de sorption des iodures dans le Toarcien supérieur et les Schistes Carton en conditions oxygènes suite à une semaine d'équilibration.

Des témoins ont en outre été réalisés afin de déterminer la sorption des iodures sur les parois des tubes de centrifugation. Aucune rétention n'a été observée.

En conditions oxygènes, les témoins n'ont pas permis de mettre en évidence la rétention d'¹²⁵I sur les parois des tubes de centrifugation à des concentrations initiales en iodures de 10^{-6} et 10^{-3} mol.L⁻¹. La période investiguée s'étend sur 180 jours.

II. Sélénium

La figure 4 présente une étude de dimensionnement réalisée en condition anoxique afin de définir la cinétique de rétention ainsi que les rapports Eau /Roche adaptés à l'étude de la rétention du Se(IV). Ici, le rapport E/R est de 5 mL.g⁻¹. On remarque une forte rétention du Se(IV) à une faible concentration (10^{-6} mol.L⁻¹). La cinétique est rapide. Aux plus fortes concentrations, la rétention est moins importante, mais on remarque surtout une cinétique de rétention plus lente. Les grandes affinités entre le Se(IV) et ces roches argileuses nous ont amené à augmenter le rapport E/R car l'activité dans la solution diminuait de façon trop

importante. Un rapport E/R de 20 a été sélectionné. En outre, la cinétique de sorption du Se(IV) étant plus lente pour les grandes concentrations, les études de cinétique de rétention du Se(IV) sur les roches argileuses que l'on a réalisées ensuite ont porté sur les concentrations en sélénium les plus importantes.

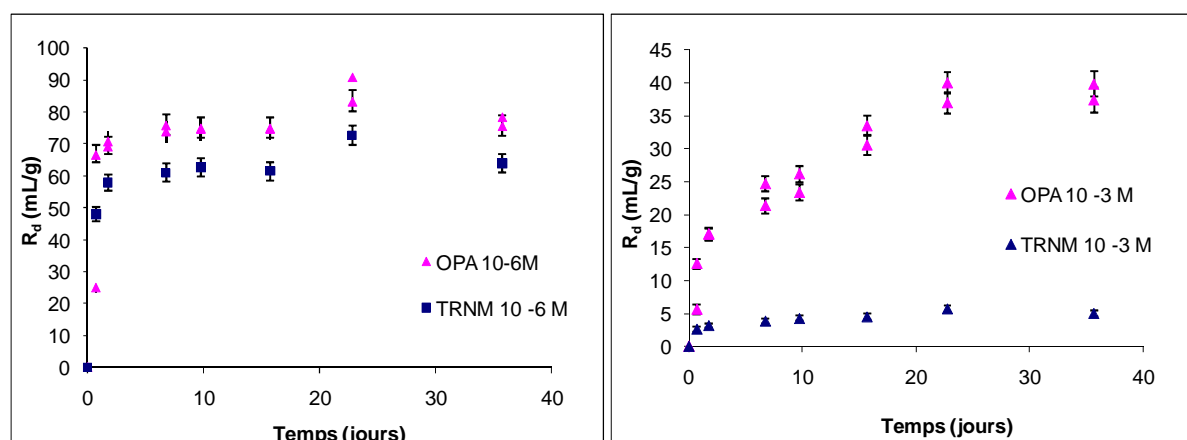


Figure 4 : Cinétiques de sorption du Se(IV) en conditions anoxiques à un rapport eau/roche de 5mL.g⁻¹.

Les témoins n'ont pas présenté de rétention du ⁷⁵Se(IV) sur la paroi des tubes en PC, et ce, à des concentrations initiales en sélénium de 10⁻⁶ et 10⁻³ mol.L⁻¹ dans des eaux synthétiques du Toarcien supérieur et de l'OPA. La période investiguée s'étend sur 130 jours.

III. Suivi de la chimie de l'eau en condition anoxique

Anions et cations majeurs

Tournemire Equilibration						
	[Cl ⁻] mmol.L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻] mmol.L ⁻¹	[Na ⁺] mmol.L ⁻¹	[K ⁺] mmol.L ⁻¹	[Mg ²⁺] mmol.L ⁻¹	[Ca ²⁺] mmol.L ⁻¹
Resaturation 1	10,11	0,43	13,25	0,84	0,49	0,57
Resaturation 2	10,50	0,23	12,87	0,45	0,57	0,70
Resaturation 3	10,29	0,24	12,66	0,61	0,49	0,62
Resaturation 4	10,38	0,22	12,47	0,52	0,52	0,65

Toarcien Supérieur Iode						
	[Cl ⁻] mmol.L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻] mmol.L ⁻¹	[Na ⁺] mmol.L ⁻¹	[K ⁺] mmol.L ⁻¹	[Mg ²⁺] mmol.L ⁻¹	[Ca ²⁺] mmol.L ⁻¹
T 1	10,70	0,30	13,67	0,67	0,48	0,54
T 2	10,91	0,27	14,29	0,58	0,49	0,52

OPA Iode						
	[Cl ⁻] mmol.L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻] mmol.L ⁻¹	[Na ⁺] mmol.L ⁻¹	[K ⁺] mmol.L ⁻¹	[Mg ²⁺] mmol.L ⁻¹	[Ca ²⁺] mmol.L ⁻¹
OPA1	182,07	9,27	157,06	3,72	10,88	10,76
OPA 2	180,08	9,22	155,29	3,76	10,93	10,67

Schistes Cartons Iode						
	[Cl ⁻] mmol.L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻] mmol.L ⁻¹	[Na ⁺] mmol.L ⁻¹	[K ⁺] mmol.L ⁻¹	[Mg ²⁺] mmol.L ⁻¹	[Ca ²⁺] mmol.L ⁻¹
SC 1	14,83	0,50	19,52	0,64	0,42	0,50
SC 2	14,82	0,48	19,63	0,62	0,39	0,47

Toarcien Supérieur Se(IV)						
	[Cl ⁻] mmol.L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻] mmol.L ⁻¹	[Na ⁺] mmol.L ⁻¹	[K ⁺] mmol.L ⁻¹	[Mg ²⁺] mmol.L ⁻¹	[Ca ²⁺] mmol.L ⁻¹
T 1	10,17	0,22	12,93	0,46	0,62	0,68
T 2	11,05	0,26	12,17	0,35	0,55	0,65

Schistes Cartons Se(IV)						
	[Cl ⁻] mmol.L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻] mmol.L ⁻¹	[Na ⁺] mmol.L ⁻¹	[K ⁺] mmol.L ⁻¹	[Mg ²⁺] mmol.L ⁻¹	[Ca ²⁺] mmol.L ⁻¹
SC 1	15,20	0,33	18,92	0,45	0,50	0,57
SC 2	15,09	0,34	19,02	0,44	0,52	0,55

Toarcien Supérieur FI OPA Se(IV)						
	[Cl ⁻] mmol.L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻] mmol.L ⁻¹	[Na ⁺] mmol.L ⁻¹	[K ⁺] mmol.L ⁻¹	[Mg ²⁺] mmol.L ⁻¹	[Ca ²⁺] mmol.L ⁻¹
TO 1	182,06	9,26	154,55	3,67	10,76	12,56
TO 2	179,05	9,11	152,06	3,31	10,28	12,58

OPA Se(IV)						
	[Cl ⁻] mmol.L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻] mmol.L ⁻¹	[Na ⁺] mmol.L ⁻¹	[K ⁺] mmol.L ⁻¹	[Mg ²⁺] mmol.L ⁻¹	[Ca ²⁺] mmol.L ⁻¹
OPA1	181,11	9,35	156,54	3,60	9,89	11,71
OPA 2	181,00	9,23	155,35	3,55	9,74	11,68

HCO ₃ ⁻ (mmol.L-1)				
Séries	Toarcien Supérieur	Schistes Cartons	Toarcien (FI=OPA)	OPA
Se(IV) N ₂ /CO ₂	4,17	4,95	2,01	1,88
Iode N ₂ /CO ₂	4,04	5,13	1,69	2,10

Eh (ESH) et pH

Toarcien Supérieur Se(IV)				
	Sorption		Désorption	
	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)
T 1	7,78	261,5	7,84	295
T 2	7,80	231		
T 3	7,77	235,1	7,78	293,1
T 4	7,77	218,1	7,82	300
T 5	7,78	210	7,84	289
T 6	7,78	205	7,77	282
T 7	7,76	198	7,80	279
T 8	7,79	185	7,85	274

Schistes Cartons Se(IV)				
	Sorption		Désorption	
	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)
SC1	7,88	291	7,83	305
SC2	7,86	290,6	7,86	300
SC3	7,85	290,5	7,89	289
SC4	7,84	292,3	7,88	288
SC5	7,86	290,7	7,88	290
SC6	7,85	285,4	7,89	280
SC7	7,83	288,9	7,90	279

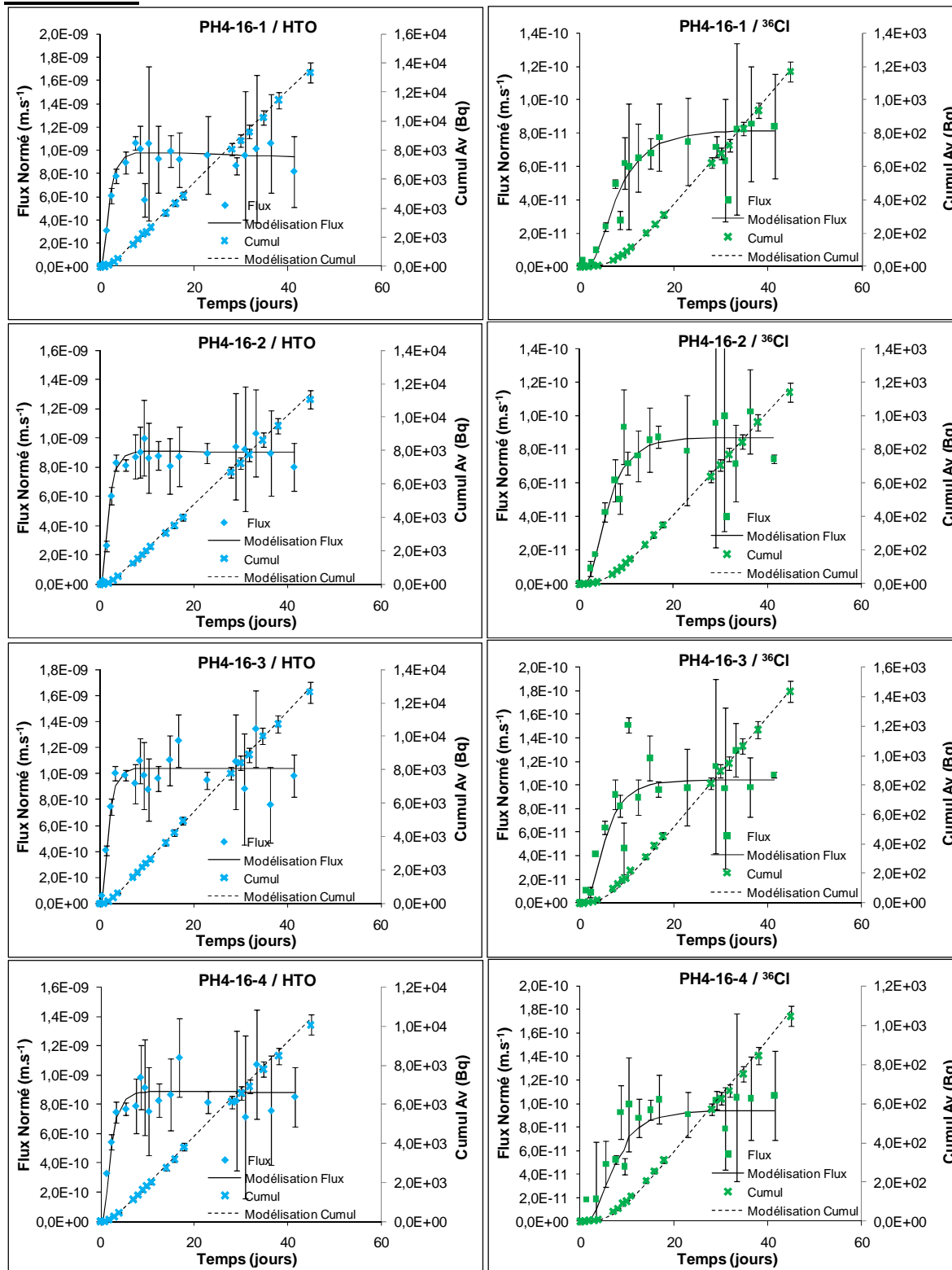
Toarcien Supérieur FI=OPA Se(IV)				
	Sorption		Désorption	
	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)
TO1	250	250	7,42	290,6
TO2	230	230	7,40	286,1
TO3	214,5	214,5	7,40	284,5
TO4	214,6	214,6	7,39	299,5
TO5	196,8	196,8	7,41	292
TO6	184,1	184,1	7,38	295
TO7	191,6	191,6	7,39	289

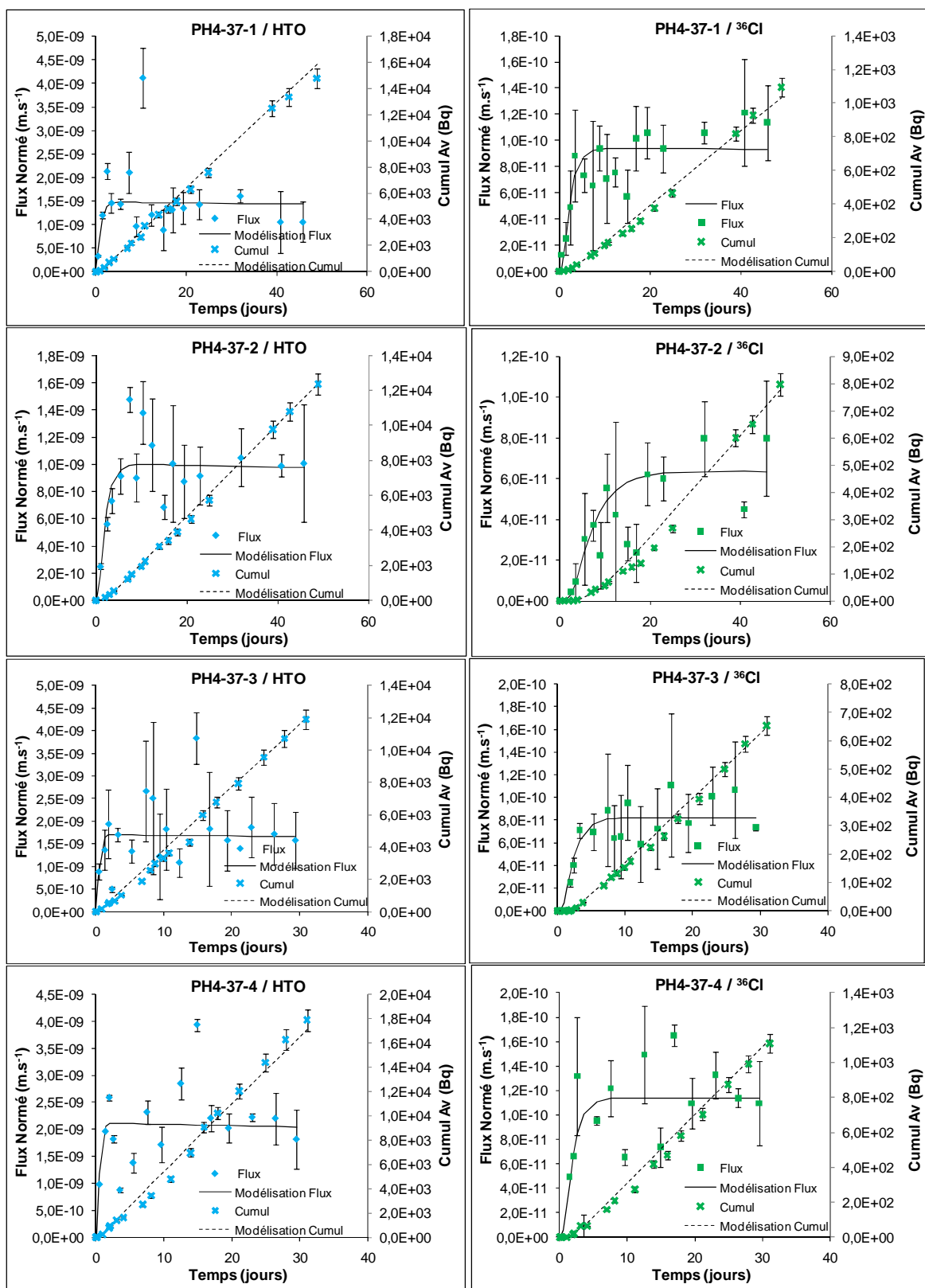
OPA Se(IV)				
	Sorption		Désorption	
	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)
OPA 1	7,30	305,1	96	7,361
OPA 2	7,34	293,7	98	7,354
OPA 3	7,28	290,7	106,3	7,368
OPA 4	7,26	285,5	109,8	7,379
OPA 5	7,29	259	85,6	7,35
OPA 6	7,34	253,7	88,5	7,382
OPA 7	7,31	246,4	95,3	7,385
OPA 8	7,32	250,3	75,4	7,387

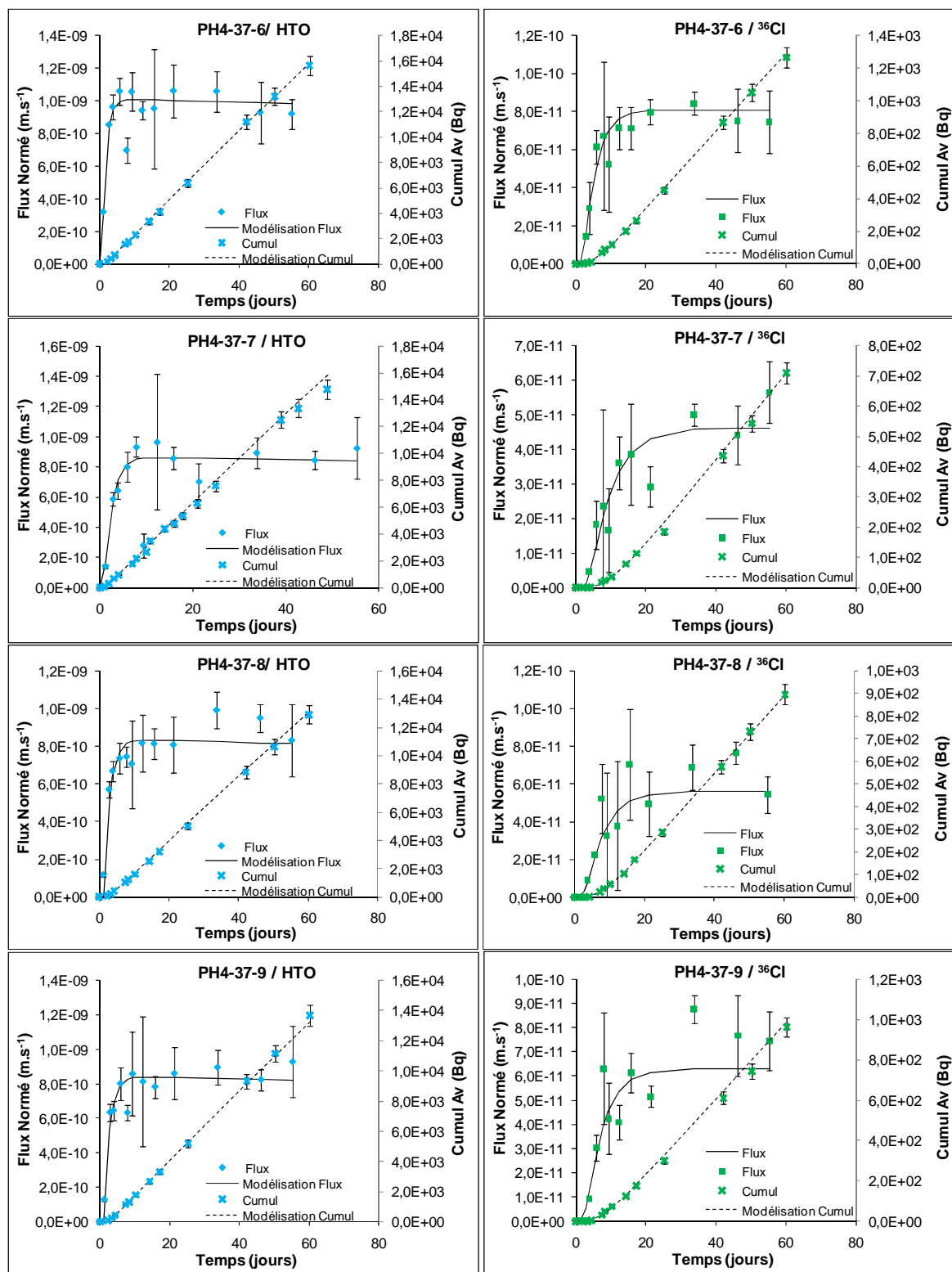
Annexe 3 : Précisions sur les expériences de diffusion

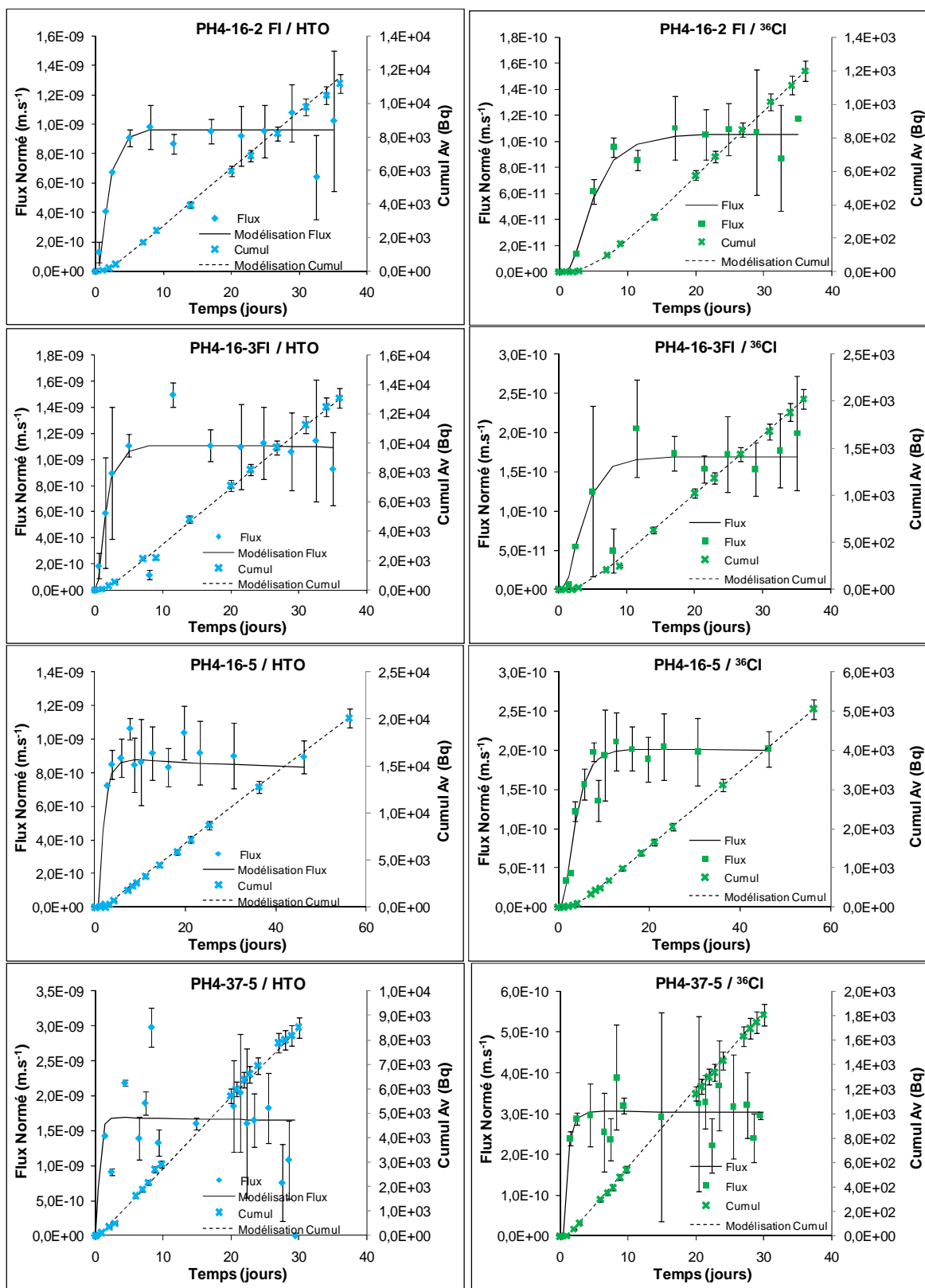
I. Courbes de Flux et de Cumul des expériences de through-diffusion

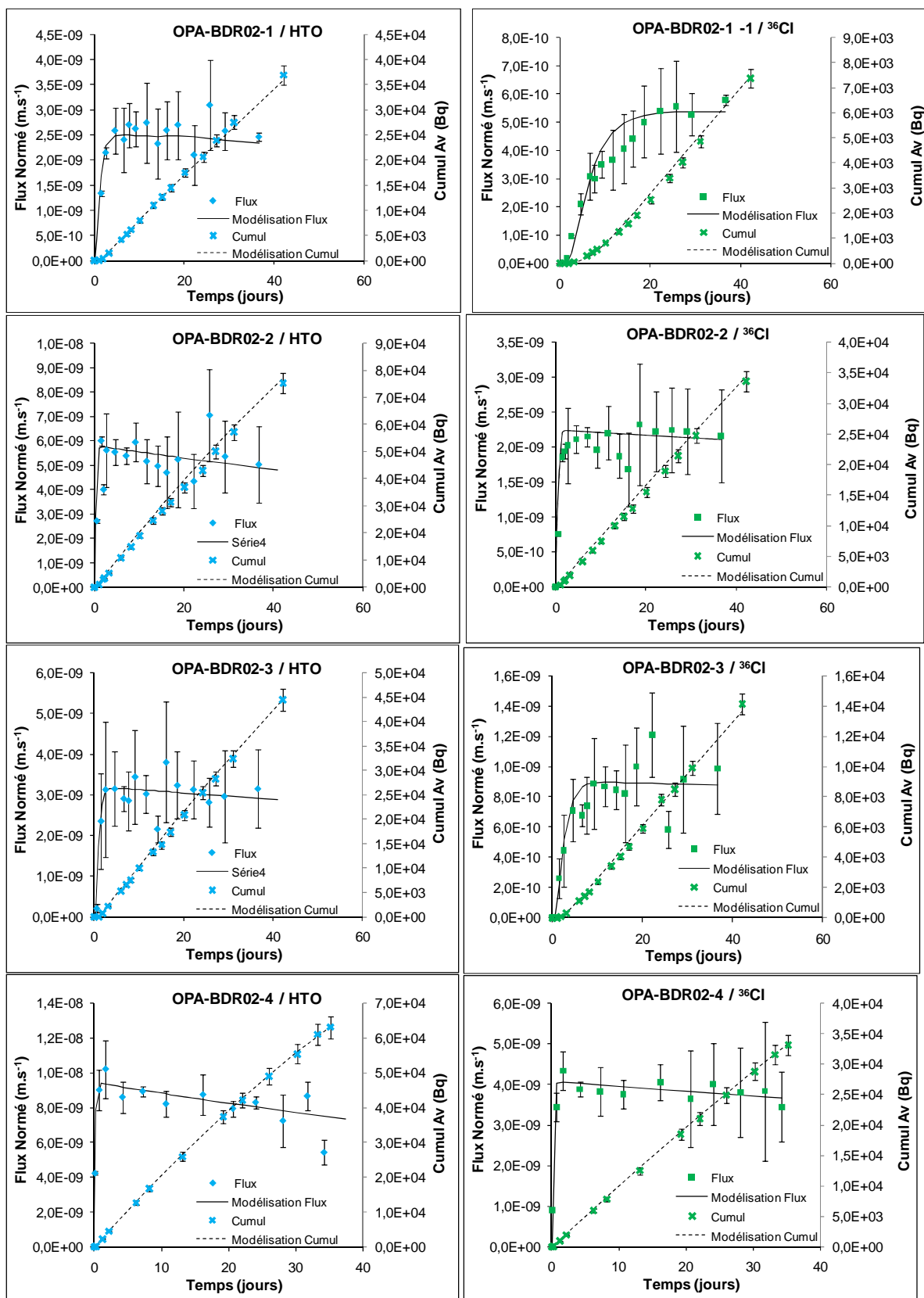
HTO et ^{36}Cl

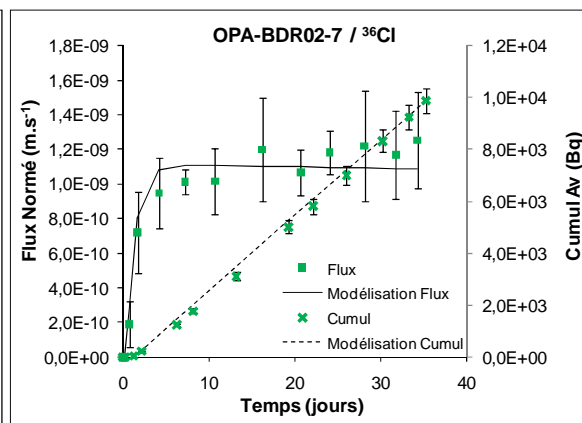
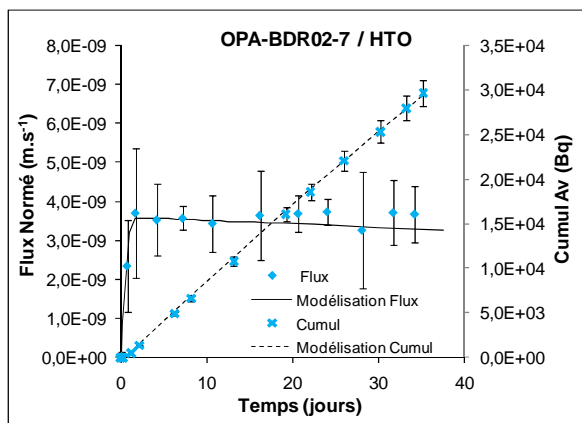
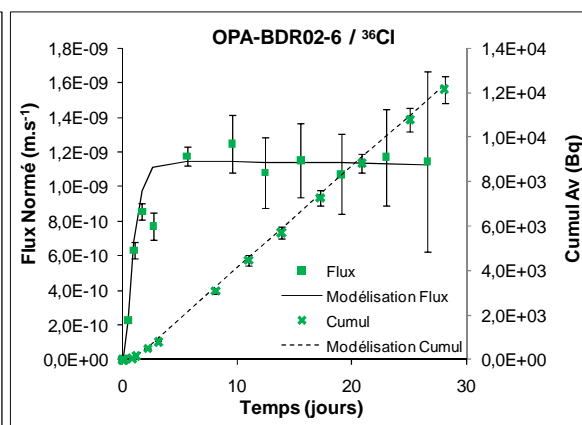
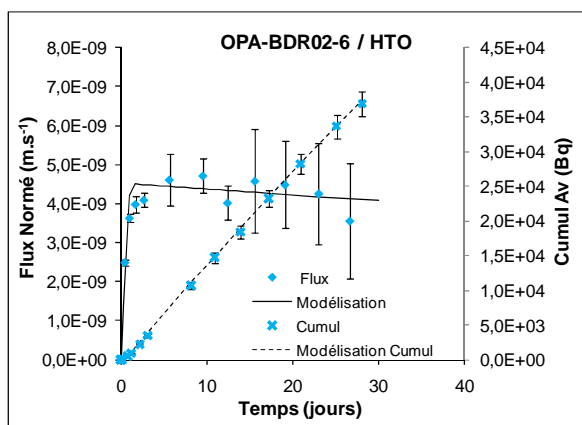
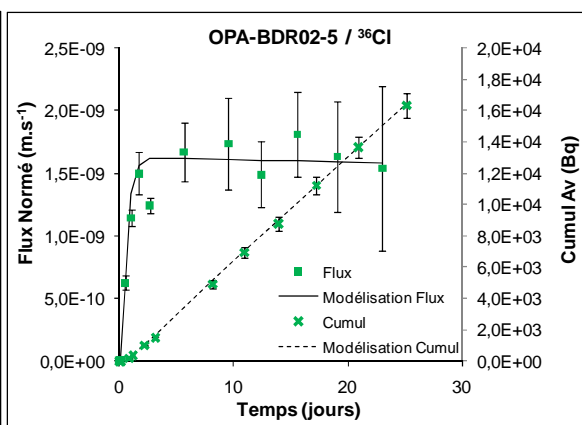
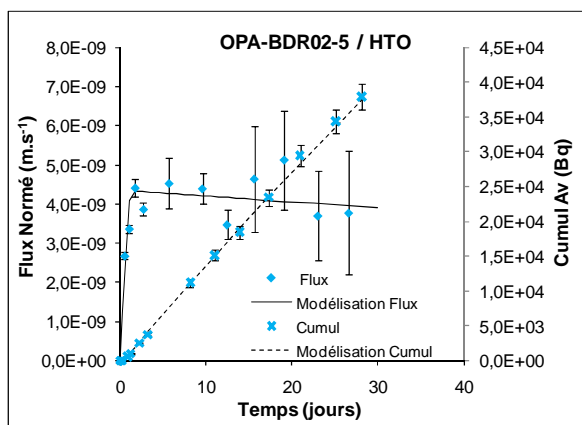




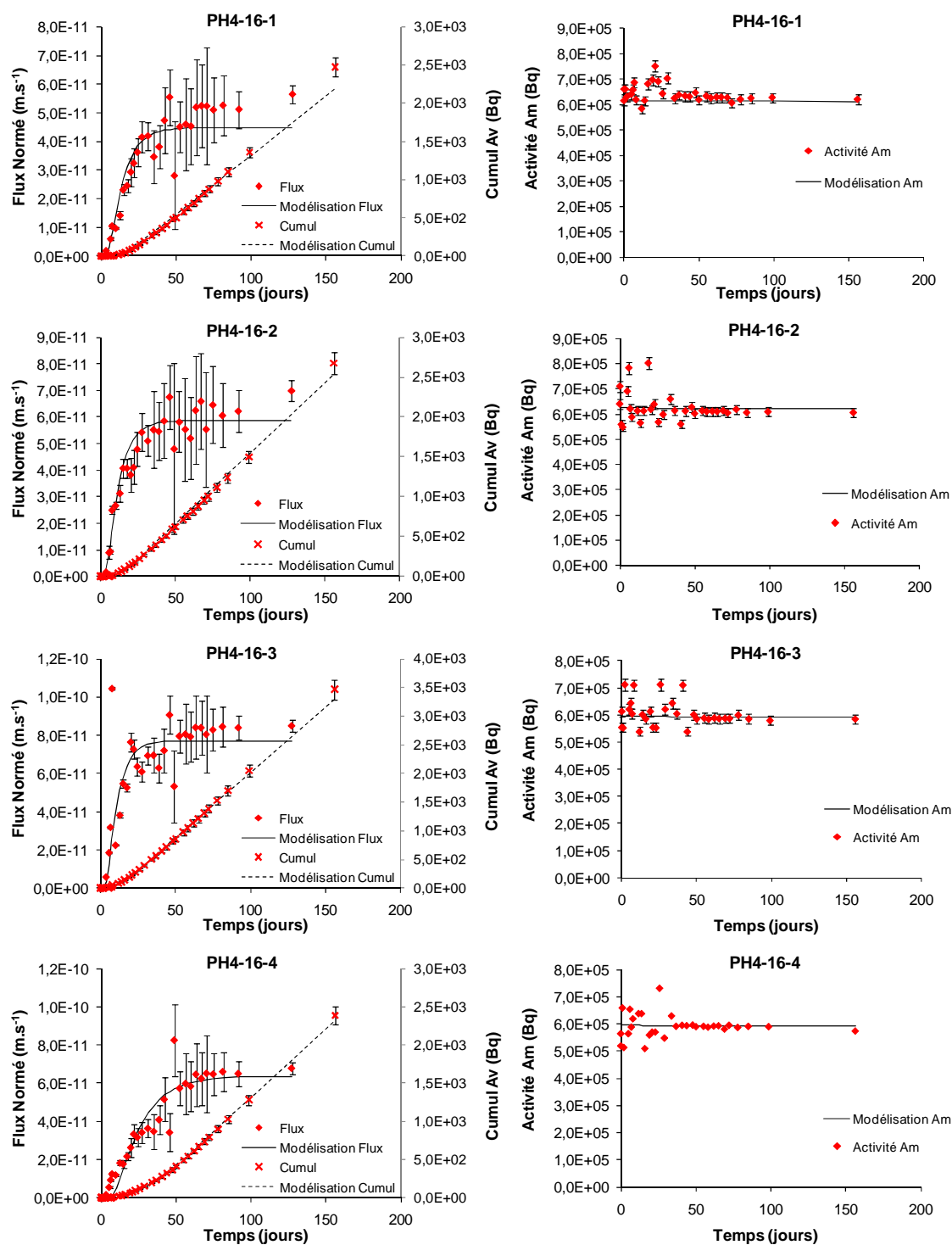


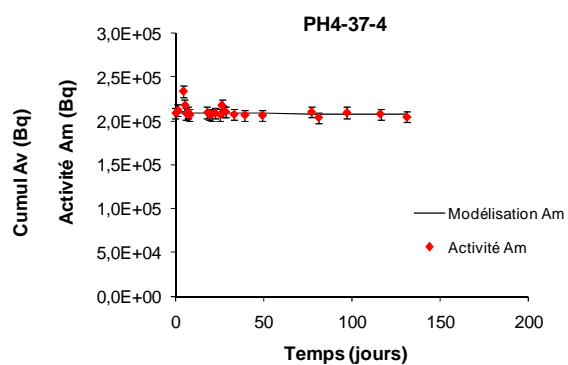
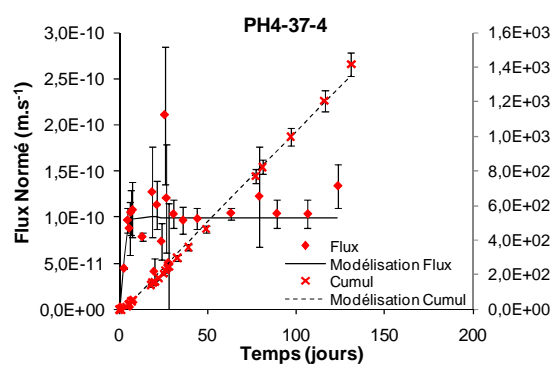
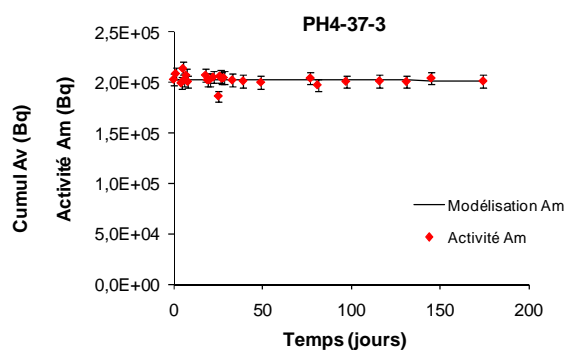
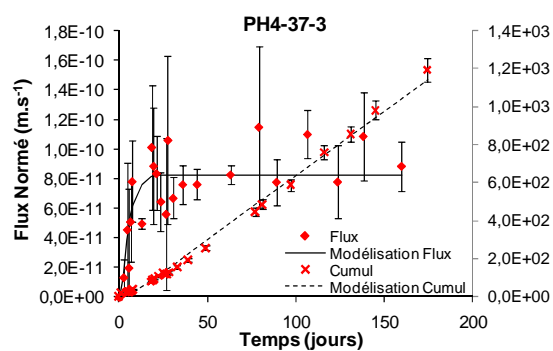
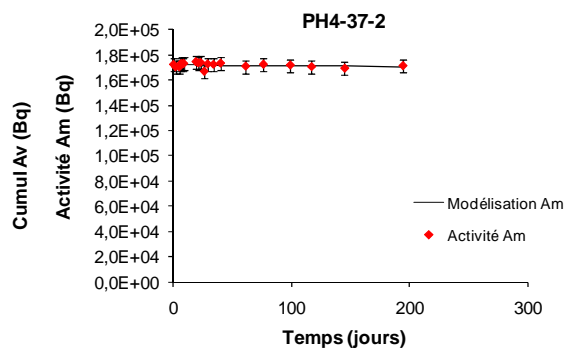
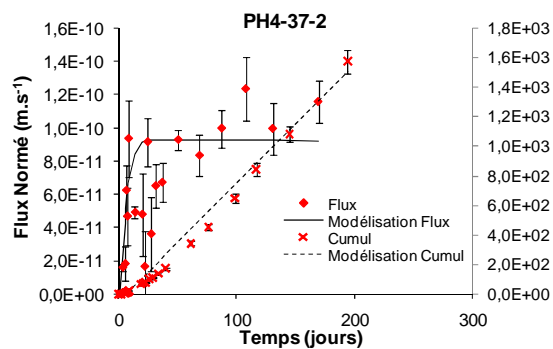
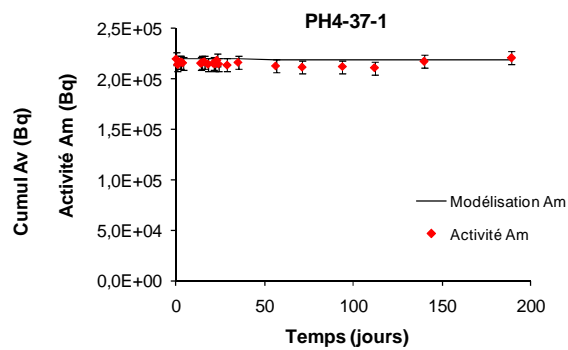
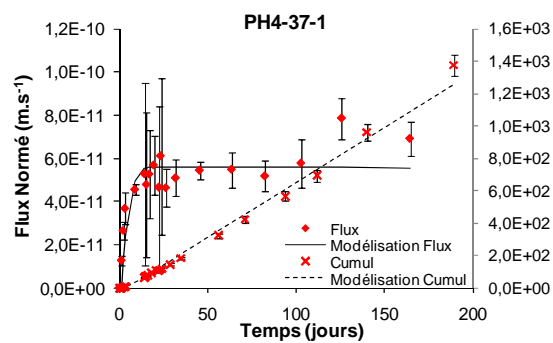




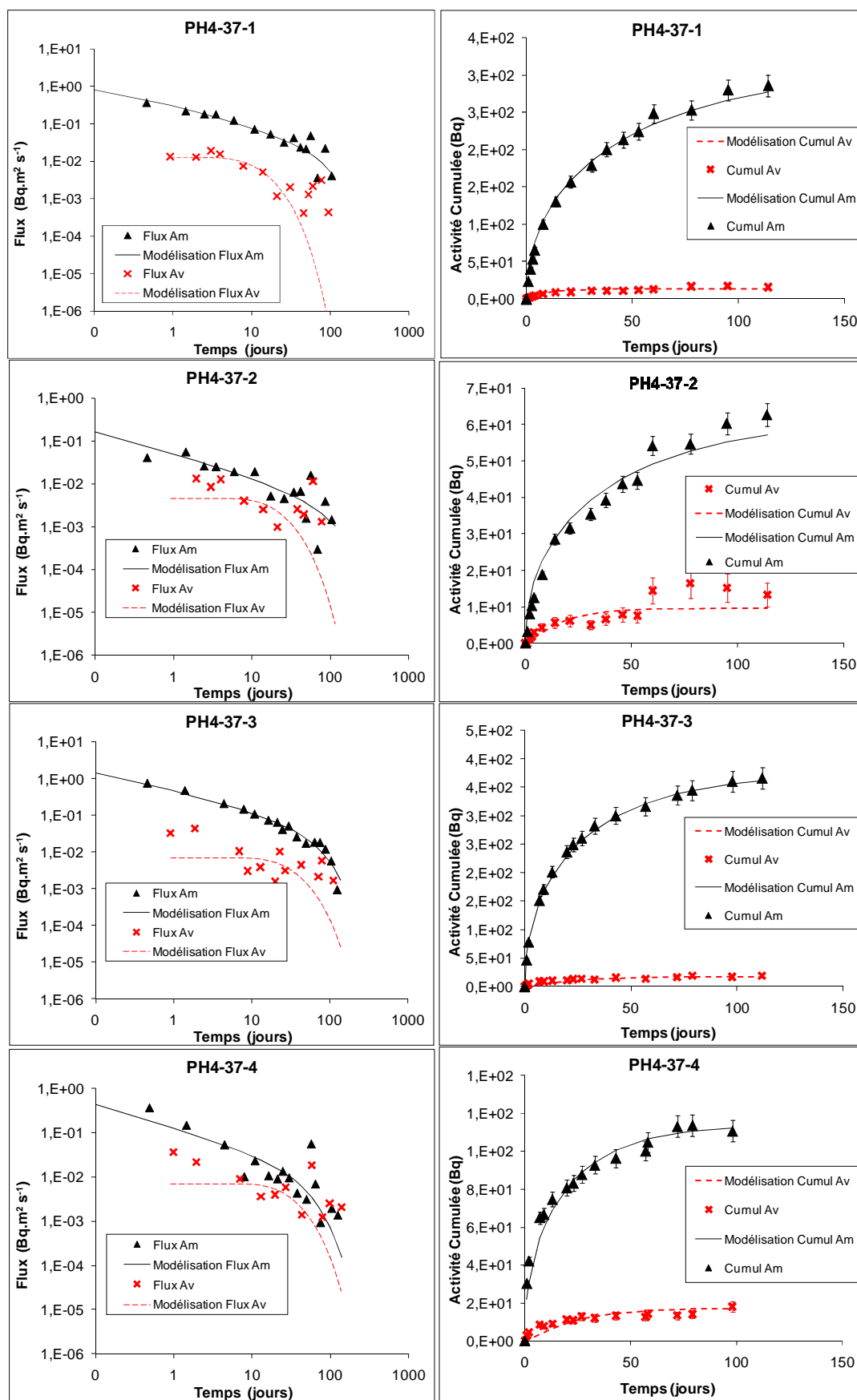


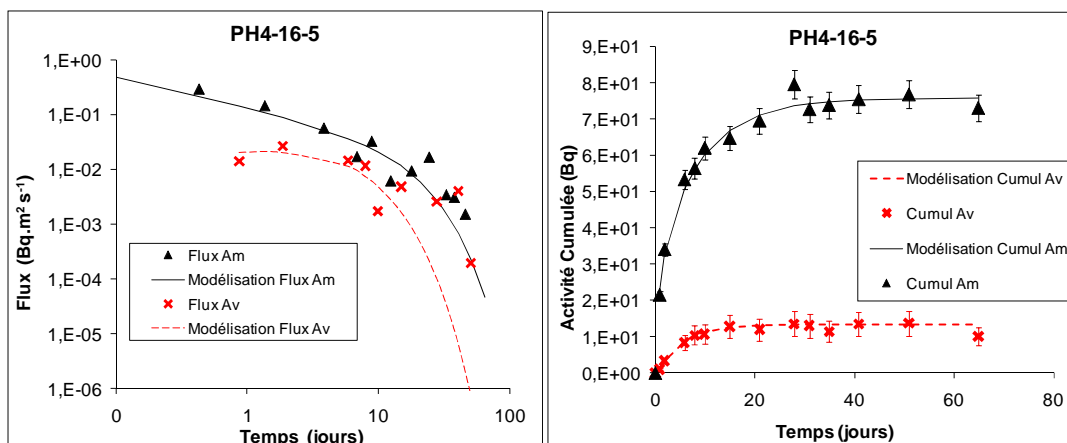
Iode





II. Courbes de Flux et de Cumul des expériences d'Out-diffusion de l'iode





III. Suivi de la chimie de l'eau

Anions et Cations majeurs

PH4-37-1						
	[Cl ⁻] mmol.L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻] mmol.L ⁻¹	[Na ⁺] mmol.L ⁻¹	[K ⁺] mmol.L ⁻¹	[Mg ²⁺] mmol.L ⁻¹	[Ca ²⁺] mmol.L ⁻¹
Resaturation	9,90	0,22	12,39	0,27	0,42	0,53
Resaturation 2	9,91	0,23	12,17	0,59	0,58	0,68
HTO	9,94	0,22	12,25	0,28	0,45	0,53
¹²⁵ I	9,96	0,22	12,04	0,29	0,50	0,54

PH4-37-2						
	[Cl ⁻] mmol.L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻] mmol.L ⁻¹	[Na ⁺] mmol.L ⁻¹	[K ⁺] mmol.L ⁻¹	[Mg ²⁺] mmol.L ⁻¹	[Ca ²⁺] mmol.L ⁻¹
Resaturation	9,90	0,22	12,16	0,22	0,24	0,33
Resaturation 2	9,90	0,22	12,15	0,21	0,30	0,52
HTO	10,06	0,22	12,25	0,20	0,36	0,73

PH4-37-3						
	[Cl ⁻] mmol.L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻] mmol.L ⁻¹	[Na ⁺] mmol.L ⁻¹	[K ⁺] mmol.L ⁻¹	[Mg ²⁺] mmol.L ⁻¹	[Ca ²⁺] mmol.L ⁻¹
Resaturation	10,27	0,21	12,80	0,20	0,43	0,56
Resaturation 2	9,84	0,23	12,32	0,20	0,25	0,28
HTO	9,92	0,23	12,15	0,21	0,24	0,31
¹²⁵ I	9,94	0,22	12,05	0,20	0,46	0,70

PH4-37-4						
	[Cl ⁻] mmol.L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻] mmol.L ⁻¹	[Na ⁺] mmol.L ⁻¹	[K ⁺] mmol.L ⁻¹	[Mg ²⁺] mmol.L ⁻¹	[Ca ²⁺] mmol.L ⁻¹
Resaturation	9,83	0,23	12,16	0,22	0,24	0,33
Resaturation 2	9,93	0,22	12,15	0,21	0,30	0,52
HTO	9,93	0,22	12,25	0,20	0,36	0,73
¹²⁵ I	9,84	0,23	12,05	0,20	0,36	0,70

PH4-37-5						
	[Cl ⁻] mmol.L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻] mmol.L ⁻¹	[Na ⁺] mmol.L ⁻¹	[K ⁺] mmol.L ⁻¹	[Mg ²⁺] mmol.L ⁻¹	[Ca ²⁺] mmol.L ⁻¹
Resaturation 2	167,64	8,52	140,37	3,26	9,60	11,87
HTO	167,44	8,52	143,89	3,16	9,70	11,93
¹²⁵ I	168,00	8,60	140,62	3,27	9,56	11,69

PH4-37-6						
	[Cl ⁻] mmol.L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻] mmol.L ⁻¹	[Na ⁺] mmol.L ⁻¹	[K ⁺] mmol.L ⁻¹	[Mg ²⁺] mmol.L ⁻¹	[Ca ²⁺] mmol.L ⁻¹
Resaturation	10,15	0,23	12,81	0,31	0,46	0,49
Resaturation 2	10,02	0,22	12,47	0,33	0,49	0,46
HTO	9,91	0,22	12,08	0,33	0,52	0,55
¹²⁵ I	10,13	0,21	12,26	0,35	0,52	0,59

PH4-37-7						
	[Cl ⁻] mmol.L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻] mmol.L ⁻¹	[Na ⁺] mmol.L ⁻¹	[K ⁺] mmol.L ⁻¹	[Mg ²⁺] mmol.L ⁻¹	[Ca ²⁺] mmol.L ⁻¹
Resaturation	9,91	0,23	12,98	0,30	0,40	0,44
Resaturation 2	10,18	0,22	12,24	0,32	0,53	0,60
HTO	9,90	0,22	12,23	0,31	0,50	0,52
¹²⁵ I	10,20	0,23	12,14	0,34	0,52	0,49

PH4-37-8						
	[Cl ⁻] mmol.L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻] mmol.L ⁻¹	[Na ⁺] mmol.L ⁻¹	[K ⁺] mmol.L ⁻¹	[Mg ²⁺] mmol.L ⁻¹	[Ca ²⁺] mmol.L ⁻¹
Resaturation	10,28	0,24	12,98	0,30	0,40	0,44
Resaturation 2	10,38	0,11	12,24	0,32	0,53	0,60
HTO	10,34	0,24	12,23	0,31	0,50	0,52

BDR02-1						
	[Cl ⁻] mmol.L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻] mmol.L ⁻¹	[Na ⁺] mmol.L ⁻¹	[K ⁺] mmol.L ⁻¹	[Mg ²⁺] mmol.L ⁻¹	[Ca ²⁺] mmol.L ⁻¹
Resaturation 2	165,73	10,17	151,60	2,25	7,63	9,26
¹²⁵ I	169,81	8,60	145,45	2,42	7,86	9,47

BDR02-2						
	[Cl ⁻] mmol.L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻] mmol.L ⁻¹	[Na ⁺] mmol.L ⁻¹	[K ⁺] mmol.L ⁻¹	[Mg ²⁺] mmol.L ⁻¹	[Ca ²⁺] mmol.L ⁻¹
Resaturation 2	170,82	10,21	150,99	2,69	9,03	11,13
⁷⁵ Se	169,07	10,58	145,51	3,87	8,72	10,87

BDR02-3						
	[Cl ⁻] mmol.L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻] mmol.L ⁻¹	[Na ⁺] mmol.L ⁻¹	[K ⁺] mmol.L ⁻¹	[Mg ²⁺] mmol.L ⁻¹	[Ca ²⁺] mmol.L ⁻¹
HTO	165,73	10,17	143,73	2,79	8,78	10,09
⁷⁵ Se	168,42	8,51	145,51	3,87	8,72	10,87

BDR02-4						
	[Cl ⁻] mmol.L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻] mmol.L ⁻¹	[Na ⁺] mmol.L ⁻¹	[K ⁺] mmol.L ⁻¹	[Mg ²⁺] mmol.L ⁻¹	[Ca ²⁺] mmol.L ⁻¹
Resaturation	169,91	8,43	145,43	3,77	8,60	11,00
Resaturation 2	169,65	8,48	145,35	3,53	8,70	10,55
HTO	168,92	8,57	145,96	3,73	8,98	10,73

BDR02-5						
	[Cl ⁻] mmol.L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻] mmol.L ⁻¹	[Na ⁺] mmol.L ⁻¹	[K ⁺] mmol.L ⁻¹	[Mg ²⁺] mmol.L ⁻¹	[Ca ²⁺] mmol.L ⁻¹
Resaturation 2	167,04	8,25	146,18	3,26	8,71	10,44
HTO	168,43	8,35	144,24	3,45	8,39	10,51

BDR02-6						
	[Cl ⁻] mmol.L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻] mmol.L ⁻¹	[Na ⁺] mmol.L ⁻¹	[K ⁺] mmol.L ⁻¹	[Mg ²⁺] mmol.L ⁻¹	[Ca ²⁺] mmol.L ⁻¹
Resaturation 2	168,07	8,34	145,73	3,35	8,56	10,49
HTO	188,26	9,32	145,41	3,44	8,81	10,45

BDR02-7						
	[Cl ⁻] mmol.L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻] mmol.L ⁻¹	[Na ⁺] mmol.L ⁻¹	[K ⁺] mmol.L ⁻¹	[Mg ²⁺] mmol.L ⁻¹	[Ca ²⁺] mmol.L ⁻¹
Resaturation	168,46	8,65	145,07	3,73	8,47	10,93
Resaturation 2	172,08	8,54	148,07	3,74	9,08	10,91
HTO	167,96	8,53	145,63	3,79	8,92	10,58

OPA								
	BDR2-1	BDR2-2	BDR2-3	BDR2-4	BDR2-5	BDR2-6	BDR0-1	BDR0-1
HCO ₃ ⁻ (mmol.L ⁻¹)	1,94	1,85	1,67	1,68	0,55	0,58	2,05	2,03

Toarcien Supérieur série Iode				
	PH4 37-1	PH4 37-2	PH4 37-3	PH4 37-4
HCO ₃ ⁻ (mmol.L ⁻¹)	4,21	4,12	1,71	1,69

Toarcien Supérieur série Sélénium						
	PH4 37-5	PH4 37-6	PH4 37-7	PH4 37-8	PH4 37-10 Av	PH4 37-10 Am
HCO ₃ ⁻ (mmol.L ⁻¹)	2,01	4,37	4,17	4,16	4,03	4,10

Eh(ESH) et pH à la fin des phases de through-diffusion ¹²⁵I ou ⁷⁵Se

Toarcien Supérieur				
	Amont		Aval	
	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)
16-1	7,79	325,5		
16-2	7,78	370,1	7,73	308,6
16-3	7,79	330,2	7,88	307,5
16-4	7,78	242		
16-5	7,32	190,8	7,3	197,7
37-1	7,98	149,2	7,7	215,3
37-2	7,8	335,9	7,88	374,5
37-3	8,1	250,2	8,2	304,4
37-4	8,14	323,8	8,27	304,5
37-5	7,5	-133	7,5	-30
37-6	7,8	235	7,83	195
37-7	7,96	255	7,99	220,5
37-8	7,72	379,3		
37-9	7,66	384,1		

OPA				
	Amont		Aval	
	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)
BDR02-1	7,29	233,5	7,3	207,9
BDR02-2	7,33	250		
BDR02-3	7,37	247,9		
BDR02-4	7,3	244,1	7,34	236,5
BDR02-5	7,75	323,8		
BDR02-6	7,65	330,2		

Annexe 4 : Calcul des eaux porales synthétiques

Ci-dessous est présenté un script PhreeqcC utilisé pour déterminer la composition de l'eau porale synthétique du Toarcien Supérieur définie d'après Beaucaire *et al.* (2008). Les caractéristiques d'échanges d'ions dans les argilites de Tournemire ont été déterminées d'après Jaquier *et al.* (2004). Les valeurs des caractéristiques d'échanges d'ions choisies pour l'OPA ont été déterminées en fonction des propriétés minéralogique de la niche DR précisées dans Pearson et Waber (2005) et d'après les caractéristiques d'échanges d'ions de phases pures d'illite et de smectite :

Illite	Xa	Xb	Xc	Xd	Références
C(M.Kg ⁻¹)	1,33	0,33	0,28	0,44	
Log Na/H	2,2	8			Gorgeon, 1994
Log K/H	0,73	4,08	6,4	9,3	Gaucher, 1998
Log Ca/H2	4	7,8			Jacquier, 2002
Log Mg/H2	4	7,8			Analogie avec Ca
Log Sr/H2	2,8	9,3			Poinssot, 2002

Smectite	Xe	Xf	Xg	Références
C(M.Kg ⁻¹)	0,45	0,15	0,2	
Log Na/H	1,8	8,4		Gorgeon, 1994
Log K/H	0,37	7,8		Gaucher, 1998
Log Ca/H2	3	14,9	3,9	Nolin, 1997
Log Mg/H2	3	14,9	3,9	Analogie avec Ca
Log Sr/H2	3	14,9	3,9	Analogie avec Ca

Cas de l'argilite du Toarcien supérieur en condition anoxique ($P^{\circ}_{CO_2}=10^{-2,4}$ atm.) :

SOLUTION 1

```

temp          21
density       1.0
pH            7.8 charge
pe            2.0
Na            13.2
Ca            2.86
K             1.66
Mg            1.87
Cl            10
S             0.22 as SO4
Xc            2.19
Xa            4.745
Xb            2.92

```

SOLUTION_MASTER_SPECIES

Xa	Xa-	0.0	100.00	100.00
Xb	Xb-	0.0	110.00	110.00
Xc	Xc-	0.0	120.00	120.00

SOLUTION_SPECIES

$\text{Xa} = \text{Xa-}$
 $\log k \ 0.0$
 $\text{Xb} = \text{Xb-}$
 $\log k \ 0.0$
 $\text{Xc} = \text{Xc-}$
 $\log k \ 0.0$
 $\text{Xa-} + \text{H}^+ = \text{HXa}$
 $\log k \ 30.0$
 $\text{Xb-} + \text{H}^+ = \text{HXb}$
 $\log k \ 30.0$
 $\text{Xc-} + \text{H}^+ = \text{HXc}$
 $\log k \ 30.0$
 $\text{HXa} + \text{Na}^+ = \text{NaXa} + \text{H}^+$
 $\log k \ -2.8$
 $\text{HXb} + \text{Na}^+ = \text{NaXb} + \text{H}^+$
 $\log k \ -4.9$
 $\text{HXc} + \text{Na}^+ = \text{NaXc} + \text{H}^+$
 $\log k \ -6.6$
 $\text{HXa} + \text{K}^+ = \text{KXa} + \text{H}^+$
 $\log k \ -1.1$
 $\text{HXb} + \text{K}^+ = \text{KXb} + \text{H}^+$
 $\log k \ -3.4$
 $\text{HXc} + \text{K}^+ = \text{KXc} + \text{H}^+$
 $\log k \ -5.4$
 $2\text{HXa} + \text{Ca}^{++} = \text{CaXa}_2 + 2\text{H}^+$
 $\log k \ -2.86$
 $2\text{HXb} + \text{Ca}^{++} = 1 \text{CaXb}_2 + 2\text{H}^+$
 $\log k \ -6.66$
 $2\text{HXa} + \text{Mg}^{++} = 1 \text{MgXa}_2 + 2\text{H}^+$
 $\log k \ -2.86$
 $2\text{HXb} + \text{Mg}^{++} = 1 \text{MgXb}_2 + 2\text{H}^+$
 $\log k \ -6.66$

PHASES

K-feldspar
 $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 4 \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ = \text{K}^+ + \text{Al}^{+3} + 3 \text{H}_4\text{SiO}_4$
 $\log_k \ -0.09$
 $\text{delta_h} \ -14.74 \text{ kcal}$
 Dolomite
 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2} + 2 \text{CO}_3^{-2}$
 $\log_k \ -17.09$
 $\text{delta_h} \ -9.436 \text{ kcal}$
 Calcite
 $\text{CaCO}_3 = \text{CO}_3^{-2} + \text{Ca}^{+2}$
 $\log_k \ -8.48$

delta_h -2.297 kcal
 Chalcedony
 $\text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$
 log_k -3.74
 delta_h 4.93 kcal
 Kaolinite
 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 6 \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}_4\text{SiO}_4 + 2 \text{Al}^{+3}$
 log_k 7.43
 delta_h -35.300 kcal
 Halloysite
 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 6 \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}_4\text{SiO}_4 + 2 \text{Al}^{+3}$
 log_k 8.99
 delta_h -35.300 kcal

 Albite
 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ = \text{Na}^+ + \text{Al}^{+3} + 3 \text{H}_4\text{SiO}_4$
 log_k 2.26
 delta_h -20.46 kcal

 Chlorite(14A)
 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 16\text{H}^+ = 5\text{Mg}^{+2} + 2\text{Al}^{+3} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$
 log_k 61.71
 delta_h -144.11 kcal

 SOLUTION_SPECIES
 $\text{Al}^{+3} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_4^- + 4 \text{H}^+$
 log_k -22.88
 delta_h 42.30 kcal

 EQUILIBRIUM_PHASES
 CO2(g) -2.4
 calcite 0.0
 dolomite 0.0
 kaolinite 0.0
 save solution 2
 end
 use solution 2

Résumé

Les roches argileuses sont considérées comme de potentielles roches-hôtes pour le stockage en profondeur des déchets radioactifs de Haute Activité et de Moyenne Activité à Vie Longue (déchets HA-MAVL). L'iode ^{129}I et le sélénium ^{79}Se , issus des déchets nucléaires, sont considérés comme deux des radio-éléments les plus pénalisants en termes de sûreté. Cependant, l'iode et le sélénium présentent, vis-à-vis des conditions d'oxydo-réduction, des propriétés qui nécessitent une attention particulière quant à leur état d'oxydation. Une étude comparative sur la migration du sélénium et de l'iode au travers de roches argileuses a donc été réalisée afin de déterminer, dans un premier temps l'effet des conditions redox sur la migration du sélénium et de l'iode, et dans un second temps l'influence de la minéralogie sur le comportement de ces éléments. A cet effet, deux roches argileuses ont été étudiées, à savoir les argilites toarciennes de Tournemire (France) et les Argiles à Opalines (OPA) du Mont Terri (Suisse). L'étude des iodures dans les roches argileuses indurées a permis de confirmer le rôle de la pyrite oxydée et de la MON dans la rétention des iodures. On soupçonne notamment que la rétention des iodures serait contrôlée cinétiquement. Lors de l'étude de la migration du sélénium, nous nous sommes intéressé aux formes les plus oxydées de cet élément, à savoir le Se(IV) et le Se(VI). La migration du Se(IV) est fortement liée à des processus d'oxydo-réduction. En effet, lors de la diffusion de cet élément dans le Toarcien supérieur et l'OPA, une fraction importante du Se(IV) est réduite. Cette réduction semble fortement associée à la présence de fer dans la roche. L'étude du Se(VI) nous a permis de mettre en évidence un comportement dépendant de la concentration initiale : la rétention est significative aux plus faibles concentrations et non aux fortes concentrations. Les analyses spectroscopiques montrent une faible réduction du Se(VI) au contact du fer dans la roche. Néanmoins, nous ne pouvons pas exclure que cette réduction soit d'origine microbienne.

Abstract

Deep argillaceous formations are considered as potential host rock for high-level radioactive waste repository. Based on safety assessment calculations, active selenium (^{79}Se) and iodine (^{129}I) from high level radioactive waste might be ones of the major dose contributors due to their longevity and their anionic character. However, because of their high sensitivity to redox condition, a special attention to the oxidation state of these elements is required. A comparative study on the diffusion properties of selenium and iodine through argillaceous rocks was realized with the aim to determine the effects of both the redox conditions and the mineralogy on the migration of these two elements. For these purposes, we have studied two argillaceous rocks: Toarcian argillite from Tournemire (France) and Opalinus clay (OPA) from the Mont-Terri (Switzerland). The study of the iodide migration allowed to confirm the control on the iodide retention of both oxidized pyrite and natural organic matter. A kinetic control of the iodide sorption is also suspected. We focus the selenium study on the more oxidized species, Se(IV) and Se(VI). The Se(IV) migration is strongly dependant from oxydo-reduction processes. Indeed, the Se(IV) diffusion experiments through Tournemire argillite and OPA indicated a significant reduction associated to Fe(II). The Se(VI) study evidenced a behavior dependant from the initial concentration : at the highest concentration, no significant retention was observed while the retention is significant at the lowest concentration. Furthermore, spectroscopic analyses tend to show a low Se(VI) reduction at the Fe contact. However, biotic origin cannot be excluded